G. HERTZ

LEHRBUCH DER KERNPHYSIK

III

ANGEWANDTE KERNPHYSIK

1962

LEHRBUCH DER KERNPHYSIK

BAND III

ANGEWANDTE KERNPHYSIK

Herausgegeben von

PROF. DR. G. HERTZ

Berlin

Mit Beiträgen von

Prof. Dr.-Ing. H. Barwich, Dresden · Dr.-Ing. W. Degner, Berlin · Prof. Dr. L. Herforth, Dresden
Dipl.-Phys. S. Koch, Dresden · Prof. Dr. L. Kolditz, Berlin · Prof. Dr. J. Mühlenpfordt, Leipzig
Dr. R. Otto, Leipzig · Prof. Dr. H. Schreiber, Lohhof · Prof. Dr. G. Vojta, Leipzig

Mit 72 Abbildungen

EDITION LEIPZIG

VERLAG WERNER DAUSIEN · HANAU/MAIN

VORWORT

Wenn der nunmehr vorliegende 3. Band unseres Lehrbuches der Kernphysik den Untertitel „Angewandte Kernphysik" trägt, so soll damit zum Ausdruck gebracht werden, daß in diesem Band die wissenschaftlichen Grundlagen für die technische Anwendung kernphysikalischer Erscheinungen behandelt werden. Auf Einzelheiten der technischen Durchführung wird dagegen im allgemeinen nicht eingegangen.

Die Darstellung beginnt mit einem Kapitel über die Reaktoren. Dieses gibt eine Einführung in die Theorie der Reaktoren und macht den Leser mit den bei der Behandlung der hier auftretenden Probleme benutzten Begriffen vertraut. Es behandelt im einzelnen die im Reaktor ablaufenden Vorgänge, die verschiedenen Typen von Reaktoren, Fragen der Stabilität und der Ausnutzung des spaltbaren Materials sowie die wichtigsten zur Ergänzung der theoretischen Berechnung gebräuchlichen experimentellen Methoden.

Für viele Anwendungen der Kernphysik ist die Abtrennung oder Anreicherung einzelner Isotope notwendig. Die zu diesem Zwecke benutzten Methoden werden im Kapitel über die Isotopentrennung besprochen. Den größten Teil dieses Kapitels nimmt die Behandlung der Diffusionsmethoden einschließlich der Thermodiffusion und der Zentrifuge ein. Es handelt sich um eine neuartige Darstellung dieses Gebietes in dem sämtliche scheinbar sehr verschiedenen Verfahren unter einem einheitlichen Gesichtspunkt behandelt werden und gezeigt wird, daß sie alle durch dasselbe System von Gleichungen beschrieben werden.

Das nächste Kapitel ist den thermischen Isotopie-Effekten gewidmet, insbesondere denjenigen Unterschieden im Verhalten der Isotope eines und desselben Elements, welche auf der Verschiedenheit ihrer Masse beruhen. Auf der Grundlage der Methode der Zustandssummen werden ausführlich die thermodynamischen Gleichgewichte in Isotopensystemen behandelt. Vor allem wird die Berechnung von chemischem Isotopenaustausch und von Gleichgewichten besprochen, da diese für die technische Isotopentrennung von großer Bedeutung sind. Auf irreversible Prozesse und reaktionskinetische Isotopie-Effekte wird nur kurz eingegangen.

Es gibt kaum eine Aufgabe der Kerntechnik, welche nicht neben physikalischen Messungen auch chemische Operationen erfordert. Aus diesem Grunde wird in einem besonderen Kapitel eine kurze Übersicht über das Gebiet der Radiochemie gegeben. Sie beginnt mit der Behandlung der chemischen Eigenschaften der natürlichen radioaktiven Nuklide einschließlich der Transurane und künstlich radioaktiver Isotope und behandelt weiter die besonderen Methoden, welche für das Arbeiten mit den in extrem geringer Verdünnung vorliegenden radioaktiven Elementen entwickelt worden sind. Auch auf die Aufarbeitung des Reaktormaterials wird kurz eingegangen.

Die Anwendung der radioaktiven Nuklide in Physik und Technik behandelt das nächste Kapitel, in welchem neben zahlreichen Beispielen für die Benutzung der von den radioaktiven Nukliden ausgesandten hochenergetischen Strahlung und für die Anwendung der Methode der Markierung auch kurz auf die Altersbestimmung mittels der Radioaktivität eingegangen wird.

In der chemischen Analytik können durch die Anwendung der Radionuklide die Erfassungsgrenzen um einige Größenordnungen herabgesetzt werden. In der chemischen Kinetik bildet die Anwendung der Radionuklide oft die einzige Möglichkeit, komplizierte Reaktionsmechanismen aufzuklären. Aus diesem Grunde werden in einem besonderen Kapitel die Verfahren zur Herstellung markierter Verbindungen und die verschiedenen Möglichkeiten der Anwendung von Radionukliden in der Chemie besprochen und an Beispielen erläutert.

Ein weiteres Kapitel behandelt die Verwendung der stabilen Isotope, welche in letzter Zeit steigende Bedeutung gewinnt. Ausführlich besprochen werden die Variationen in der natürlichen Isotopenzusammensetzung der Elemente und die neuentwickelten Verfahren zur Isotopenanalyse. Die Anwendung stabiler Isotope bei der Lösung verschiedenartiger Aufgaben wird an einer Reihe von Beispielen beschrieben.

In einem Kapitel über die Anwendung radioaktiver Nuklide in Medizin und Biologie werden an einer Reihe von typischen Beispielen die wichtigsten Arbeitsmethoden erläutert und ihre Fruchtbarkeit gezeigt. Mehr als ein allgemeiner Überblick über dieses umfangreiche Arbeitsgebiet kann hier allerdings nicht gegeben werden.

Bei der zunehmenden Verbreitung der Arbeiten mit radioaktiven Nukliden ist eine gründliche Kenntnis der damit verbundenen Gefahren und der zu ihrer Anwendung notwendigen Schutzmaßnahmen unbedingt erforderlich. Aus diesem Grunde wird als Abschluß des Buches eine ausführliche Behandlung des Dosisbegriffes und der Dosismessung sowie eine verhältnismäßig eingehende Darstellung der möglichen Schädigungen, der zulässigen Belastungen sowie der notwendigen Schutzmaßnahmen gegeben.

Die hiermit vorgelegte Darstellung der angewandten Kernphysik betrifft ausschließlich Anwendungen für friedliche Zwecke. Möge die Zeit nicht mehr fern sein, in welcher an andere Möglichkeiten der Anwendung nicht mehr gedacht zu werden braucht.

Berlin, im Oktober 1962 G. Hertz

INHALT

A. Reaktoren *(Prof. Dr.-Ing. H. Barwich)*

B. Isotopentrennung *(Prof. Dr.-Ing. H. Barwich)*

C. Theorie der thermodynamischen Isotopieeffekte *(Prof. Dr. G. Vojta)*

D. Radiochemie *(Prof. Dr. L. Kolditz)*

E. Radioaktive Nuklide in der Physik und Technik
(Prof. Dr. L. Herforth und Dipl.-Phys. S. Koch)

F. Die Anwendung von radioaktiven Nukliden in der Chemie *(Dr. R. Otto)*

G. Die Anwendung der stabilen Isotope *(Prof. Dr. J. Mühlenpfordt)*

H. Isotope in Medizin und Biologie *(Prof. Dr. H. Schreiber)*

I. Dosimetrie und Strahlenschutz *(Dr.-Ing. W. Degner)*



A. REAKTOREN

§ 1. Die selbständig ablaufende Kettenreaktion der Kernspaltung

a) Die Neutronenvermehrung in einem multiplizierenden System

Im Abschnitt *Neutronenphysik* (Bd. II, Abschn. D) wurden die Bremsung und die Diffusion von Neutronen in endlich ausgedehnten Medien behandelt. Als Elementarprozesse wurden hierbei nur elastische Streuung und Absorption angenommen, was für die meisten der beim Reaktorbau benutzten Stoffe berechtigt ist. Eine Ausnahme in dieser Beziehung stellen solche Stoffe dar, die Kerne der spaltbaren Elemente Uran oder Plutonium enthalten. Auf Grund der Tatsache, daß diese nach Einfang eines Neutrons spalten können und daß dabei wieder Neutronen frei werden, kann man durch Mischung dieser Elemente mit anderen, nichtspaltbaren Stoffen Systeme erhalten, welche mehr Neutronen emittieren als ihnen zugeführt werden. Solche Systeme nennt man *multiplizierende Systeme.*

Umgibt man z. B. eine Neutronenquelle mit einem solchen multiplizierenden System, so ist der aus dem Mantel nach außen tretende Neutronenstrom größer als der primäre Strom aus der Neutronenquelle. Der Faktor, um den sich der Neutronenstrom verstärkt, wird wesentlich von der Dicke des Mantels abhängen, da der Neutronenüberschuß proportional der Zahl der Einfangprozesse, also der Gesamtzahl der absorbierenden Atome, sein wird. Nur dann, wenn zufällig die Zahl der im Volumenelement erzeugten Neutronen gerade gleich der Zahl der absorbierten ist, tritt weder Verstärkung noch Schwächung des Neutronenstromes ein, und zwar unabhängig von der Dicke des die Quelle umhüllenden Materials, das sich in diesem Falle wie ein idealer, absorptionsfreier Streukörper für Neutronen verhält.

Ob ein Spaltmaterial enthaltendes System ein multiplizierendes ist oder nicht, hängt naturgemäß entscheidend von den kernphysikalischen Eigenschaften des Systems ab. Metallisches U^{238} z. B. erfüllt diese Bedingung nicht. Ein um eine Neutronenquelle gelegter Uranmantel wirkt wie ein gewöhnlicher Absorber. Dies beruht darauf, daß der Wirkungsquerschnitt für die Spaltung wesentlich kleiner ist als der für unelastische Streuung, so daß dieser Prozeß, der die Neutronenenergie sofort unter die Schwellenenergie für die Spaltung von etwa 1 MeV herabsetzt, wesentlich häufiger ist als der Spaltungsprozeß. Auch in einem Mantel aus natürlichem Uran tritt noch keine Multiplikation ein, obgleich die Verhältnisse hier bereits günstiger liegen, da das Isotop U^{235} mit Neutronen sämtlicher Energien spaltet. Seine Konzentration von 0,71 % ist jedoch zu gering, um zu einem Neutronenüberschuß zu führen. Man würde in diesem Fall lediglich feststellen, daß die Absorption im natürlichen Uran scheinbar schwächer ist als im isotopenreinen U^{238}.

Erst wenn als Mantelmaterial ein am Isotop U^{235} stark angereichertes Uran verwendet wird, tritt eine effektive Neutronenvervielfachung ein. Durch einen besonderen experimentellen Kunstgriff, nämlich durch geeignete Mischung von Uran mit einer gut bremsenden und wenig absorbierenden Substanz, einem *Moderator*, läßt sich eine Vervielfachung auch mit Hilfe von Uran natürlicher Zusammensetzung erreichen.

In jedem multiplizierenden System wird im stationären Zustand der Neutronenüberschuß, welcher im Volumen entsteht, durch die Oberfläche nach außen abgegeben. Da nun die Zunahme der Oberfläche bei einer Vergrößerung des Systems relativ geringer ist als die des Volumens, muß der durch die Oberfläche hindurchtretende Neutronenstrom bzw. sein Verhältnis zu dem durch eine Quelle zugeführten Strom, der Verstärkungsfaktor, mit wachsender Größe zunehmen. Für eine bestimmte endliche Größe des Systems wird es dabei überhaupt unmöglich, den im Volumen erzeugten Neutronenüberschuß durch die Oberfläche abzugeben, so daß ein stationärer Zustand des Neutronenflusses nicht mehr bestehen kann. Die Neutronendichte steigt daher bei Erreichen dieser Größe, die man als *kritische Größe* bezeichnet, zeitlich sehr rasch an, d.h., der Verstärkungsfaktor für den Neutronenstrom strebt beliebig hohen Werten zu. Es kann leicht gezeigt werden, daß in einem solchen System auch bei Abwesenheit einer Neutronenquelle ein stationärer Zustand der Neutronenvervielfachung möglich ist, und zwar für beliebige Werte des Neutronenflusses. Voraussetzung für das Zustandekommen eines solchen Neutronenflusses ist hierbei natürlich eine einmalige Zufuhr einer gewissen Anzahl Neutronen. Da Urankerne auch spontan spalten und damit Neutronen liefern, braucht eine solche Zufuhr nicht unbedingt von außen zu erfolgen.

Ein System, in dem ohne fremde Neutronenzufuhr ein stationärer Neutronenfluß bestehen kann, nennt man einen *Kernreaktor* und den in ihm ablaufenden Prozeß der Neutronenreproduktion eine *selbständig ablaufende Kettenreaktion*.

b) Die kritische Größe

Um uns eine anschauliche, wenn auch sehr grobe Vorstellung von der kritischen Größe eines Reaktors zu machen, betrachten wir die Neutronenbilanz für eine Kugel aus reinem Spaltmaterial, wobei angenommen werden soll, daß in ihr ein mittlerer Fluß Φ_m von Neutronen einheitlicher Energie bestehe. Die Zahl der pro Absorptionsakt emittierten Neutronen sei ν_{eff}, die Absorptionsweglänge sei λ_a. Dann beträgt die pro Sekunde im Volumen erzeugte Anzahl von Neutronen, vermindert um die Anzahl der absorbierten, also der Neutronenüberschuß Z,

$$Z = \frac{4\pi r^3}{3\lambda_a}\Phi_m(\nu_{eff} - 1). \tag{1.1}$$

Der Neutronenstrom durch die Oberfläche, der diesem Überschuß gleich sein muß, ist proportional der Oberfläche und der Größe des mittleren Flusses Φ_m, so daß wir unter der Annahme, daß die Hälfte der Neutronen nach außen gerichtete Geschwindigkeit hat, setzen können

$$Z = \frac{\Phi_m}{2} 4\pi r^2 g. \tag{1.2}$$

Der dimensionslose Faktor g berücksichtigt den Ungleichförmigkeitsgrad der Flußverteilung in der Kugel zwischen Mitte und Rand. Durch Gleichsetzen von (1.1) und (1.2) erhalten wir für den *kritischen Radius*

$$r_k = \frac{3\lambda_a g}{2(\nu_{\text{eff}} - 1)}. \tag{1.3}$$

Bei einer Kugel aus reinem Spaltmaterial U^{235} können wir damit rechnen, daß die Spaltneutronen ohne nennenswerten Energieverlust zur Absorption gelangen, so daß wir für λ_a, den Wert für schnelle Neutronen, ≈ 15 cm setzen können. Da die Zahl der Spaltneutronen $\nu_{\text{eff}} = 2{,}5$ ist, ergibt sich also als obere Grenze für den kritischen Radius ein Wert von 15 cm.

Eine verfeinerte, theoretische Untersuchung der kritischen Größe des soeben betrachteten Reaktors stellt eine recht komplizierte Aufgabe dar, die sich nicht streng lösen läßt. Die mathematische Formulierung der Neutronenbilanz für jedes Volumenelement führt auf die von der Theorie der Gase her bekannte *kinetische Gleichung* von BOLTZMANN, eine Integrodifferentialgleichung. Im vorliegenden Falle scheitert ihre exakte Lösung – abgesehen von den rein mathematischen Schwierigkeiten – schon allein daran, daß die Ausgangsdaten wie Wirkungsquerschnitte für sämtliche in Frage kommenden Prozesse als Funktion der Neutronenenergie im Bereich von der Energie der Spaltneutronen bis zu thermischen Energien nebst den Werten der Energieverluste bei der unelastischen Streuung nicht genau bekannt sind.

Unter gewissen Voraussetzungen, nämlich bei Isotropie der Geschwindigkeitsverteilung der Neutronen, relativ schwacher Änderung des Flusses im Bereich einer Streuweglänge und genügend großer Dimensionen des betrachteten Systems im Vergleich zur Transportweglänge der Neutronen, kann man die *Transporttheorie* auf der Grundlage der Boltzmannschen kinetischen Gleichung durch die einfachere *Diffusionstheorie* ersetzen. Diese wird heute vorzugsweise zur praktischen Berechnung von Reaktoren angewendet und ergibt in vielen Fällen recht befriedigende Ergebnisse, selbst da, wo die theoretischen Voraussetzungen für ihre Anwendung nicht gut erfüllt sind.

§ 2. Der thermische Reaktor

Die soeben betrachtete kritische Urankugel stellt einen sog. *Reaktor mit schnellen Neutronen* dar. Diese Bezeichnung besagt, daß die Spaltprozesse ausnahmslos durch Neutronen bewirkt werden, deren Energie nur unbeträchtlich unterhalb der Energie, mit der sie bei der Spaltung entstehen – im Mittel 2 MeV –, liegt. Wie bereits erwähnt wurde, läßt sich ein solcher Reaktor mit Hilfe von natürlichem Uran nicht herstellen. Geeignete Spaltmaterialien hierfür sind die Uran-Isotope U^{235} und U^{233} sowie Pu^{239} in sehr reiner Form. Da diese Spaltstoffe nur durch komplizierte Verfahren, wie Isotopentrennung oder Kernumwandlung im Reaktor, gewonnen werden können, ist es verständlich, daß die Entwicklung der Kernreaktoren nicht mit einem solchen Typ begann.

Die ersten in der Welt gebauten Reaktoren waren sog. *thermische Reaktoren*, d.h. Systeme, bei denen die Spaltung fast ausschließlich durch Neutronen thermischer

Energie bewirkt wird. Einen solchen Reaktor kann man mit natürlichem Uran als Kernbrennstoff betreiben. Diese ersten Reaktoren brachten wichtige wissenschaftliche Erkenntnisse und dienten in erster Linie der Erzeugung von Pu^{239}, das durch die (n, γ)-Reaktion aus U^{238} gebildet wird.

Ein multiplizierendes System mit natürlichem Uran ist realisierbar, weil der Spaltquerschnitt des U^{235} für thermische Energien außerordentlich groß im Verhältnis zum Einfangquerschnitt des U^{238} ist, so daß trotz des geringen Prozentsatzes an U^{235} die Spaltungen häufig genug sind, um einen Neutronenüberschuß für die Multiplikation zu liefern (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1. Wirkungsquerschnitte für thermische Neutronen (in barn)

	Spaltquerschnitt σ_f	Einfangquerschnitt für (n, γ)-Prozeß σ_r	Querschnitt für elastische Streuung σ_s
U^{235}	582	107	10
U^{238}	0	2,74	8,3
$U_{nat.}$	4,2	3,5	8,3

Um die Neutronen auf thermische Energien abzubremsen, ist es notwendig, in das System einen Stoff einzuführen, der möglichst leichte Atome enthält, die bei elastischen Stößen hohen Energieverlust der stoßenden Neutronen bewirken, und die außerdem bei zureichendem Streuquerschnitt nur geringen Einfangquerschnitt besitzen – einen sog. *Moderator*. Die beste Bremswirkung ergeben Wasserstoffatome, und es wäre naheliegend, gewöhnliches Wasser als Moderator zu nehmen. Leider ist das bei natürlichem Uran nicht möglich, da der Einfangquerschnitt des Wasserstoffs zu groß ist. Deuterium hingegen hat ausreichend gute Bremseigenschaften und dabei einen sehr geringen Einfangquerschnitt, so daß es als Moderator in Form von schwerem Wasser ausgezeichnet geeignet ist. Der Sauerstoff spielt in diesem Zusammenhang keine wesentliche Rolle. Da aber das schwere Wasser in so großen Mengen, wie es für einen Reaktor gebraucht wird, zur Zeit der ersten Reaktor-Entwicklung nicht zur Verfügung stand, bediente man sich des Kohlenstoffs als Moderator.

Die Bremswirkung des Kohlenstoffs ist zwar wesentlich schwächer als die des schweren Wasserstoffs (vgl. Tabelle 2), reicht aber noch aus, sofern man nach sorgfältiger Reinigung des Kohlenstoffs die Absorptionsverluste durch Verunreinigungen, von denen die gefährlichste das B^{10} ist, ausschaltet und durch einen experimentellen Kunstgriff, auf den später noch eingegangen wird, auch die Absorptionsverluste im U^{238} genügend klein hält.

Tabelle 2. Zahl der Stöße für Abbremsung von Spaltneutronen auf thermische Energie

Moderator	H_2O	D_2O	C	Be
Zahl der Stöße	19	35	115	88

So entstand als erster Reaktortyp der sog. *thermische Uran-Graphit-Reaktor.*

Zu der Zeit, als dieser Reaktor entwickelt wurde, war man bereits im Besitz ausreichender theoretischer Grundlagen für die praktische Berechnung eines solchen Systems. Da aber die Neutronenvermehrung in einem derartigen System nur relativ schwach ist, benötigt man eine hohe Genauigkeit der kernphysikalischen Daten, wie Zahl der Spaltneutronen und Wirkungsquerschnitte für die verschiedenen Reaktionen, um mit Sicherheit entscheiden zu können, ob überhaupt eine selbständige Kettenreaktion in einem endlichen System möglich ist. Diese hohe Genauigkeit der kernphysikalischen Daten war zu jener Zeit noch nicht erreicht, so daß der Bau des ersten Reaktors – sowohl in den USA als auch in der UdSSR – ein Experiment mit großem Risiko war. Erst nachdem Reaktoren in Betrieb waren, konnte mit ihrer Hilfe die Messung der für die Reaktorberechnung notwendigen experimentellen Daten mit größerer Genauigkeit durchgeführt werden, so daß die Berechnung eines solchen thermischen Reaktors keine nennenswerten Unsicherheiten mehr enthält.

Durch verhältnismäßig einfache Untersuchungen kann man sich davon überzeugen, daß eine homogene Mischung von Uran im schweren Wasser – z.B. eine Lösung eines Uransalzes oder eine kolloide Dispersion von Uran – bei passender Zusammensetzung ein multiplizierendes System ergibt. Das gilt jedoch nicht für eine homogene Mischung Uran-Graphit. Im letzteren Fall ist nicht der Einfangquerschnitt des Kohlenstoffs für die zu großen Neutronenverluste verantwortlich, sondern der Einfang der Neutronen im Resonanzgebiet des U^{238} – hauptsächlich bei ≈ 7 eV. Bei schwerem Wasser genügen wenige Stöße, um durch das Intervall der Resonanzenergien hindurchzukommen, während beim Kohlenstoff diese Zahl etwa das 3fache beträgt. Somit ist der Prozentsatz der im (n, γ)-Prozeß verlorengehenden Neutronen in der Uran-Graphit-Mischung wesentlich größer als in der Uran-Wasser-Mischung, und wir kommen beim Kohlenstoff gerade über die zulässige Grenze dieses Verlustes.

Eine Herabsetzung der *Resonanzeinfangwahrscheinlichkeit* im U^{233} kann man nun dadurch erreichen, daß man Spaltmaterial und Bremsmaterial räumlich getrennt anordnet, wobei die gebräuchlichste Anordnung darin besteht, daß man Uranstäbe in regelmäßiger, gitterförmiger Anordnung in der Moderatorsubstanz verteilt. Dieser Aufbau, der sog. *heterogene Reaktortyp*, hat auch Vorteile bei der Anwendung von schwerem Wasser als Moderator, so daß bei natürlichem Uran bisher nur dieser Typ, sowohl für Graphit als auch für schweres Wasser, entwickelt worden ist.

Es zeigt sich, daß Reaktoren mit natürlichem Uran relativ große Abmessungen im Vergleich zum Durchmesser und Abstand der Stäbe haben müssen. Diese Tatsache legte den Gedanken nahe, die theoretische Behandlung des Systems in zwei Abschnitten durchzuführen: Im ersten Abschnitt der Theorie behandelt man die Multiplikationseigenschaften des Systems ohne Rücksicht auf die Neutronenverluste am Rande, d.h., man betrachtet das System als unendlich ausgedehnt. Im zweiten Teil der Theorie behandelt man die kritische Größe und das nichtstationäre Verhalten des Systems unter der Annahme, daß die Multiplikation in jedem Volumenelement des Systems die gleiche ist, d.h. so, als wären Spaltmaterial und Moderator homogen untereinander gemischt. Es ist selbstverständlich, daß diese Methode nur

angenäherte Resultate ergibt, die um so genauer sein werden, je größer die Zahl der Stäbe im kritischen System ausfällt. Bei den hier zunächst interessierenden thermischen Reaktoren ist die Genauigkeit für die Praxis ausreichend.

§ 3. Der Multiplikationsfaktor im unendlich ausgedehnten System

a) Die Vierfaktorenformel

Zwischen Entstehen und Verschwinden eines Neutrons durch Absorption, mit der auch die Erzeugung neuer Neutronen verbunden ist, besteht im Mittel eine Zeitdifferenz T, die *mittlere Lebensdauer* einer Neutronengeneration. Die Vergrößerung der Neutronendichte in diesem Zeitabschnitt wird durch den *Multiplikationsfaktor* k bestimmt, der das Verhältnis der Neutronendichte n in zwei aufeinanderfolgenden Generationen angibt. Er muß also in einem multiplizierenden System größer als eins sein. In einer vereinfachten Darstellung läßt sich dieser Multiplikationsfaktor im unendlich ausgedehnten System als Produkt von 4 Faktoren darstellen, nämlich

$$k = \eta \varepsilon p f . \tag{3.1}$$

Hierin bedeuten η die Zahl der im Uran pro absorbiertes thermisches Neutron entstehenden schnellen Spaltneutronen, ε den Faktor der Vermehrung der Spaltneutronen durch Spaltung von U^{238}, p die Wahrscheinlichkeit, während der Bremsung nicht durch Resonanzeinfang verlorenzugehen, f die Wahrscheinlichkeit für thermische Neutronen, im Uran absorbiert zu werden.

Diese *Vierfaktorenformel* gilt für den rein thermischen Reaktor. Charakteristisch für ihn ist der Umstand, daß die Effekte des Einfangs und der Spaltung durch Neutronen mit höherer als thermischer Energie nur in den Faktoren p und ε, die sich ausschließlich auf U^{238} beziehen, berücksichtigt werden. Alle vorhandenen Werkstoffe, wie *Moderator*, *Kühlmittel*, *Konstruktionsmaterialien* und auch *Spaltmaterial* – mit Ausnahme des U^{238} – werden so behandelt, als seien nur Neutronen thermischer Energie vorhanden. Die in die Rechnung eingehenden Wirkungsquerschnitte werden daher durch Mittelung der geschwindigkeitsabhängigen Querschnittswerte über die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung erhalten und sind also nur Funktionen der *Temperatur des Neutronengases*. Die Berechnung eines thermischen Reaktors, welcher kein U^{238} enthält, gestaltet sich somit besonders einfach, da hierfür nur die Kenntnis der thermischen Wirkungsquerschnitte erforderlich ist.

Wie weit diese für den thermischen Reaktor gemachten Annahmen jeweils zulässig sind, kann durch die Berechnung des Flußanteiles der schnellen Neutronen und die Zahl der durch sie bewirkten Absorptionen und Spaltungen geprüft werden. Es zeigt sich, daß sie für Reaktoren mit natürlichem Uran auf jeden Fall ausreichend gerechtfertigt sind.

b) Die effektive Spaltneutronenzahl η

Da die Wahrscheinlichkeit für die Spaltung bei der Absorption eines Neutrons gleich dem Verhältnis des *makroskopischen Querschnittes für Spaltung*, Σ_f, zu dem der

Absorption, Σ_a, ist, ergibt sich die effektive Spaltneutronenzahl η aus der Zahl der pro Spaltung entstehenden Neutronen, ν_5, zu

$$\eta = \nu_5 \frac{\Sigma_f}{\Sigma_a} = \nu_5 \frac{N_5 \sigma_{f5}}{N_5 \sigma_{a5} + N_8 \sigma_{a8}}. \quad (3.2)$$

Hier bezeichnen N_5 bzw. N_8 die Zahl der U^{235}- bzw. U^{238}-Kerne pro cm³.

Unter Benutzung der in Tabelle 1 angegebenen Werte für die Querschnitte und mit $\nu_5 = 2{,}5$ erhalten wir die in der Abb. 1 dargestellte Abhängigkeit η von der molaren Konzentration c des U^{235}.

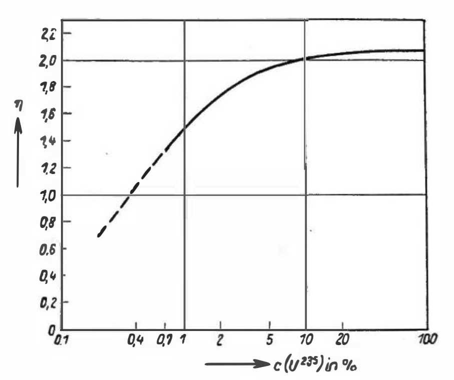


Abb. 1. Mittlere Anzahl der Spaltneutronen pro absorbiertes thermisches Neutron als Funktion der Konzentration c von U^{235} im Uran

Für die natürliche Zusammensetzung ($c = 0{,}71 \cdot 10^{-2}$) ergibt sich $\eta = 1{,}34$. Für die Konzentration von 0,4% erreicht η bereits den Wert 1, so daß eine Kettenreaktion unterhalb dieser Konzentrationsgrenze ausgeschlossen ist. Wegen der relativ geringen Überschreitung des Wertes 1 für natürliches Uran ergibt sich bei der Konstruktion eines Reaktors die Forderung, durch passende Wahl des Mengenverhältnisses von Uran und Moderator und der geometrischen Anordnung einen möglichst nahe an 1 liegenden Wert des Produktes $p f$ zu erzielen, um eine gewisse Reserve in der Neutronenvervielfachung zu behalten; denn es zeigt sich, daß der Wert von ε nur wenige Prozent über 1 liegt und somit keinen nennenswerten Beitrag zur Vergrößerung von k liefert.

c) Der Faktor der thermischen Ausnutzung f

Die Berechnung des Faktors f gestaltet sich verschieden, je nachdem, ob es sich um einen *homogenen* oder *heterogenen* Reaktor handelt. Da sich die Größe f für die homogene Anordnung als Grenzfall des Ausdrucks für ein heterogenes System ergibt, sei zunächst der heterogene Fall behandelt.

Für diese Untersuchung bedient man sich der sog. *Elementarzelle* des Gitteraufbaues (Abb. 2). Die Elementarzelle ist ein zylindrischer Körper von der Höhe 1 cm, dessen Querschnitt durch einen Kreis um den Mittelpunkt eines Uranstabes begrenzt wird. Dabei ist der Radius R_1 so bemessen, daß die Kreisfläche gleich der Fläche der Figur ist, die durch die Verbindung der Mittelpunkte benachbarter Uranstäbe gebildet wird. Bei einem quadratischen Gitter ist dies ein Quadrat, dessen Ecken in die Mitte der vier benachbarten Uranstäbe fallen.

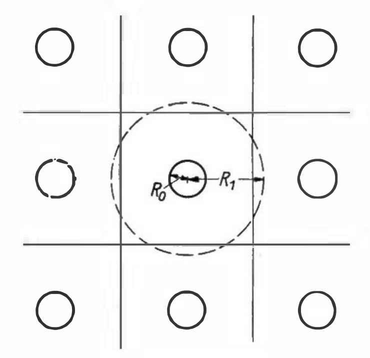


Abb. 2. Elementarzelle für die Berechnung der heterogenen Anordnung

Die Wahrscheinlichkeit f ergibt sich als das Verhältnis der Zahl der im Uran absorbierten Neutronen zu der in der ganzen Zelle absorbierten Anzahl, nämlich

$$f = \frac{\int_{V_u} \Sigma_u \Phi_u \, dV}{\int_{V_u} \Sigma_u \Phi_u \, dV + \int_{V_m} \Sigma_m \Phi_m \, dV}. \tag{3.3a}$$

Durch den Index u bzw. m sind die Gebiete des Uranstabes bzw. des Moderators gekennzeichnet.

Bei Einführung der mittleren Flüsse im Uran, $\overline{\Phi}_u$, und im Moderator, $\overline{\Phi}_m$, und der Abkürzung

$$F = \frac{\overline{\Phi}_m}{\overline{\Phi}_u}, \tag{3.3b}$$

läßt sich Gleichung (3.3a) auf die Form bringen

$$\frac{1}{f} = 1 + \frac{V_m \Sigma_m}{V_u \Sigma_u} F. \tag{3.3c}$$

Zur Auswertung der Gleichung (3.3a) ist es notwendig, die Verteilung des thermischen Neutronenflusses in der Elementarzelle mit Hilfe der *Diffusionstheorie* zu ermitteln.

Für die strenge Behandlung des Problems ist die genaue Kenntnis der räumlichen Verteilung der Quellen thermischer Neutronen erforderlich. Diese befinden sich allerdings ausschließlich im Moderator, da die Bremsung innerhalb des Uranstabes vernachlässigt werden kann, so daß das Stabinnere nur Quellen schneller Neutronen enthält, wobei ihre Dichteverteilung naturgemäß dem thermischen Fluß proportional ist. Im Moderator dagegen gibt es Quellen von Neutronen sämtlicher Energien, deren Verteilung sich im Prinzip nach der *Theorie der Bremsung* von FERMI berechnen läßt (vgl. S. 23 und Bd. II, § 149). Die Kenntnis der Quellenverteilung für thermische Neutronen im Moderator, q_{th}, erweist sich jedoch bei der hier interessierenden Frage der f-Berechnung als unwesentlich, so daß sie als konstant angesetzt werden kann. Unter dieser Voraussetzung beschränkt sich die Aufgabe auf die Lösung zweier Differentialgleichungen für die Flüsse im Uranstab und im Moderator, Φ_u bzw. Φ_m, nämlich

$$D_u \Delta \Phi_u - \Sigma_u \Phi_u = 0 \quad \text{für} \quad r < R_0, \tag{3.4a}$$

$$D_m \Delta \Phi_m - \Sigma_m \Phi_m + q_{\text{th}} = 0 \quad \text{für} \quad R_0 < r < R_1. \tag{3.4b}$$

Aus der Forderung der Stetigkeit von Neutronenfluß und Transport an der Grenze zwischen Uran und Moderator und des Verschwindens des Transports am Rande der Zelle ergeben sich die Randbedingungen

$$\begin{gathered} \Phi_u(R_0) = \Phi_m(R_0); \quad \left(\frac{d\Phi_m}{dr}\right)_{R_1} = 0; \\ D_u \left(\frac{d\Phi_u}{dr}\right)_{R_0} = D_m \left(\frac{d\Phi_m}{dr}\right)_{R_0}. \end{gathered} \tag{3.5}$$

Besonders einfach gestaltet sich die Ermittlung der Größe f, wenn der Fluß im Moderator konstant gesetzt werden kann. Der Faktor F wird in diesem Falle gleich

dem Verhältnis des Flußwertes am Rande des Uranstabes zu seinem mittleren Wert im Stab, welches man als *Abschirmfaktor* bezeichnet. Die Lösung von (3.4a) ist

$$\Phi_u = \Phi_m(R_0)\,\frac{I_0(\varkappa_u r)}{I_0(\varkappa_u R_0)}\,, \tag{3.6}$$

wobei I_0 die Besselsche Funktion imaginären Argumentes nullter Ordnung ist und $\varkappa_u$ durch $\varkappa_u = \Sigma_u/D_u$ definiert ist, also die reziproke Diffusionslänge im Uran bedeutet ($\varkappa_u^{-1} = L_u = 1{,}54$ cm). Der Abschirmfaktor F_a ergibt sich danach zu

$$F_a \equiv \frac{\Phi_m(R_0)}{\int\limits_{V_u} \Phi_u\,dV} = \frac{\varkappa_u R_0}{2}\,\frac{I_0(\varkappa_u R_0)}{I_1(\varkappa_u R_0)}\,. \tag{3.7}$$

Eine erste Näherung für den Faktor f kann also durch Einsetzen von F_a anstelle von F in Gleichung (3.3c) erhalten werden. Berücksichtigt man die tatsächliche Flußverteilung auch im Moderator, wie sie sich durch die Lösung von (3.4) mit den Bedingungen (3.5) ergibt (Abb. 3), so zeigt sich, daß sich die strenge Lösung von dieser Näherung nur durch ein additives Glied unterscheidet, nämlich

$$\frac{1}{f} = 1 + \frac{V_m\,\Sigma_m}{V_u\,\Sigma_u}\,F_a + (E-1). \tag{3.8a}$$

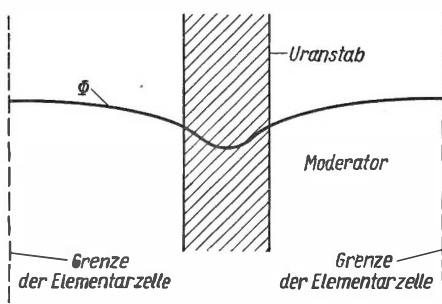


Abb. 3. Verteilung des thermischen Flusses in der Elementarzelle

Die Größe E, deren Definition durch Vergleich der Gleichung (3.8a) und (3.3) ersichtlich ist und die also die Absenkung des Flusses im Moderator zum Stabrand hin berücksichtigt, stellt sich als ein geschlossener Ausdruck von Besselschen Funktionen dar, der sich mit für die Praxis ausreichender Genauigkeit in die folgende einfache Näherungsformel entwickeln läßt:

$$E = 1 + \frac{(\varkappa_m R_1)^2}{2}\left(\ln\frac{R_1}{R_0} - 0{,}75\right). \tag{3.8b}$$

Für den Fall, daß die Diffusionslänge im Uran groß gegenüber dem Stabradius R_0 ist, wird $\varkappa_u R_0 \ll 1$, und der Abschirmfaktor F_a strebt gegen 1; d.h., es findet keine merkliche Flußabsenkung im Uran mehr statt. Bedenkt man, daß bei einem homogenen Reaktor diese Bedingung sinngemäß erfüllt ist und daß außerdem wegen der gleichmäßigen Verteilung von Uran im Moderator $V_u = V_m$ ist, so erhält man aus (3.3) die Formel für den ***homogenen Reaktor:***

$$\frac{1}{f} = 1 + \frac{\Sigma_m}{\Sigma_u}\,. \tag{3.8c}$$

Hieraus ist ersichtlich, daß der homogene Aufbau bezüglich des ***thermischen Ausnutzungsfaktors*** f stets günstiger ist als der heterogene.

Will man hohe Werte von f erzielen, so muß man die Menge der Moderatorsubstanz möglichst gering und den Durchmesser der Stäbe möglichst klein halten. Die auf diese Weise zu erreichende Vergrößerung von f bringt jedoch eine Verkleinerung von p mit

sich, da, wie anschaulich klar ist, die *Resonanzeinfangwahrscheinlichkeit* $1 - p$ mit Verminderung der Menge der Moderatorsubstanz und Vergrößerung der Zahl der Stäbe anwachsen muß. Die optimale Dimensionierung des Uran-Graphit-Gitteraufbaues wird daher durch die Forderung eines maximalen Wertes von pf bestimmt.

d) Die Resonanzentkommwahrscheinlichkeit p

Im Abschnitt Neutronenphysik (Bd. II) wurde bereits ein Ausdruck für p in einem homogenen Medium abgeleitet (s. Bd. II, Gl. (149.60)). Diese Formel gilt für schwache Resonanzabsorption ($\lambda_a \gg \lambda_s$). Für starke Resonanzabsorption an einzelnen scharf ausgeprägten Stellen ergibt sich anstelle der oben angegebenen eine etwas geänderte Formel, nämlich

$$p(E) = \exp\left[-\frac{1}{\xi}\int_E^{E_0} \frac{\lambda_s}{\lambda_a + \lambda_s}\frac{dE}{E}\right]. \tag{3.9}$$

Formel (3.9) läßt sich nicht numerisch auswerten, da der Verlauf von $\lambda_a(E)$ nicht genügend genau bekannt ist, so daß man bei der Auswertung auf eine experimentell zu ermittelnde Größe – das *effektive Resonanzintegral* – angewiesen ist. Nach Einführung der makroskopischen Querschnitte Σ_a und Σ_s und der Dichte N_u der absorbierenden U^{238}-Kerne erhalten wir aus (3.9)

$$p = \exp\left[-\frac{N_u}{\xi\Sigma_s}\int_E^{E_0} \frac{\sigma_a \Sigma_s}{\Sigma_a + \Sigma_s}\frac{dE}{E}\right] = \exp\left[-\frac{N_u}{\xi\Sigma_s}\int_E^{E_0} (\sigma_a)_{\text{eff}}\frac{dE}{E}\right]. \tag{3.10}$$

Das in der Formel auftretende Integral ist das effektive Resonanzintegral, welches nur eine Funktion des Verhältnisses Σ_s/N_u, also des auf ein absorbierendes Atom entfallenden Streuquerschnittes, ist. In Abb. 4 ist der Wert dieses Integrals als Funktion von Σ_s/N_u graphisch dargestellt.

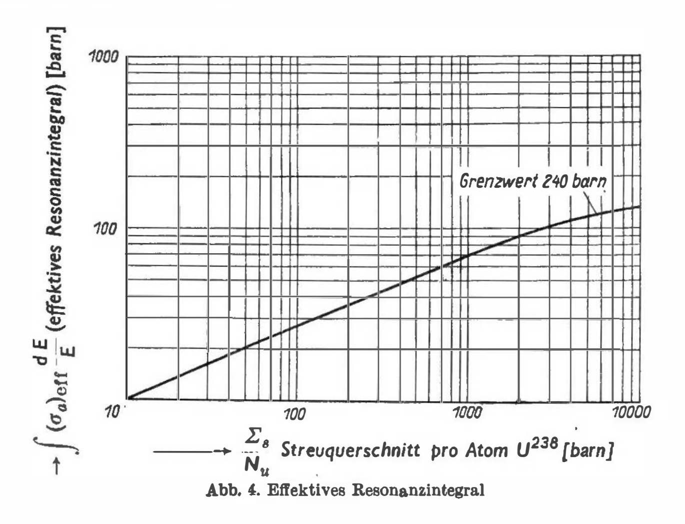


Abb. 4. Effektives Resonanzintegral

Bei sehr großer Verdünnung geht das effektive Resonanzintegral in das gewöhnliche Resonanzintegral für U^{238} über. Mit der thermischen Energie E_T als untere Grenze ergibt sich hierbei

$$\int_{E_T}^{E_0} (\sigma_a)_{\mathrm{eff}} \frac{dE}{E} \to \int_{E_T}^{E_0} \sigma_a \frac{dE}{E} = 240\,\mathrm{barn}. \tag{3.11}$$

Die theoretische Behandlung der Resonanzentkommwahrscheinlichkeit p im heterogenen System ist wesentlich komplizierter als im homogenen und bisher nur näherungsweise durchgeführt worden. Man untersucht hierbei den sog. *Volumeneffekt* und den *Oberflächeneffekt* gesondert. Zu diesem Zwecke führten GUREWITSCH und POMERANTSCHUK [G 55-1] eine Energiegrenze E_1 in die Betrachtung ein, durch die das gesamte Resonanzgebiet in die Bereiche der Oberflächenabsorption und der Volumenabsorption unterteilt wird. Dies wird erreicht, indem der Wert von E_1 so festgelegt wird, daß die Absorptionsweglänge der Neutronen im Stab für $E < E_1$ als klein, für $E > E_1$ hingegen als groß gegenüber dem Stabdurchmesser angenommen werden kann. Eine solche Einteilung ist natürlich nur dadurch möglich, daß es beim U^{238} ausgeprägt scharfe Resonanzspitzen nur im Gebiet der niederen Energien (etwa von 7 eV bis 1 kV) gibt, während bei höheren Energiewerten die Resonanzniveaus schwächer ausgeprägt sind. Der Wert von E_1 läßt sich nach dem Gesagten allerdings nicht allgemein festlegen, da er sowohl vom Durchmesser als auch von der Zusammensetzung des Stabes abhängt. Für das Gebiet oberhalb E_1, in dem also die Absorption im gesamten Stabvolumen stattfindet, erhielten die Autoren den Ausdruck

$$p_v = \exp\left[-\frac{N_u}{\xi \Sigma_s} \frac{R_0^2}{R_1^2 - R_0^2} \int_{E_1}^{E_0} \sigma_a \frac{dE}{E}\right]. \tag{3.12 a}$$

Dieser erinnert in seinem Aufbau an Gleichung (3.10), was eben dadurch verständlich wird, daß der Volumeneffekt im heterogenen Fall physikalisch dem Absorptionseffekt im homogenen Fall sehr ähnlich ist. Der wesentliche Unterschied, nämlich, daß für Bremsung und Absorption verschiedene Volumina zur Verfügung stehen, drückt sich durch das Auftreten des Verhältnisses dieser Volumina als neuer Faktor aus. Außerdem tritt statt des effektiven Resonanzintegrals über den gesamten Resonanzbereich hier das gewöhnliche Resonanzintegral auf, das aber nur über einen kleineren Bereich oberhalb von E_1 zu erstrecken ist. Sein Wert ist daher wesentlich niedriger als der des effektiven Resonanzintegrals. Da außerdem das Verhältnis der Volumina von Uran und Moderator i. allg. kleiner als 1 ist, ergibt sich für die Absorption auf Grund des Volumeneffektes ein wesentlich kleinerer Wert als für den entsprechenden homogenen Fall.

Der Anteil der Oberflächenabsorption ist der eigentlich charakteristische beim heterogenen Aufbau. Daß seine Größe ebenfalls stark hinter dem Absorptionseffekt für den homogenen Fall zurückbleibt und somit bei passendem Aufbau die Summe beider Anteile kleiner als der entsprechende Wert nach Gleichung (3.10) ausfällt, hat seinen Grund natürlich darin, daß die überwiegende Anzahl von Neutronen bei

der Bremsung im Moderator das entsprechende Energieintervall durchschreitet, ohne dabei auf den Uranstab zu treffen. Für diesen Anteil an p ergibt sich nach der gleichen Arbeit

$$p_o = \exp\left[-\frac{\sqrt{N_u}}{\xi \Sigma_s}\sqrt{\frac{\pi}{2}}\,\frac{0{,}975\,R_0^{3/2}}{R_1^2 - R_0^2}\sum_i \frac{\sqrt{\sigma_a^{(i)}\cdot\Gamma_i}}{E_0^{(i)}}\right]. \qquad (3.12\,\mathrm{b})$$

Hierbei ist über alle Resonanzstellen der Energien $E_0^{(i)}$ mit der Linienbreite Γ_i und dem maximalen Einfangquerschnitt $\sigma_a^{(i)}$ zu summieren. Die Tatsache, daß nicht alle Atome gleichmäßig am Einfang beteiligt sind, drückt sich darin aus, daß $\sqrt{N_u}$ anstelle von N_u auftaucht, ebenso wie $R_0^{3/2}$ anstelle von R_0^2.

Die Resonanzentkommwahrscheinlichkeit p, welche sich als Produkt der Einzelwahrscheinlichkeiten für den Volumeneffekt p_v und den Oberflächeneffekt p ergibt, enthält somit zwei Funktionen des Wirkungsquerschnittes des U^{233}: das Resonanzintegral und die Summe über einen aus Wirkungsquerschnitt, Linienbreite und Resonanzenergie zu bildenden Ausdruck. Beide Funktionen sind im vorliegenden Falle durch Auswertung experimenteller p-Werte ermittelt worden. Für die praktische Anwendung liegt also eine Formel mit zwei empirisch bestimmten Koeffizienten vor, mit deren Hilfe p für verschiedene Werte von Stab- und Zellenradius, Konzentration des U^{233} und der „Bremsfähigkeit" $\xi\Sigma_s$ des Moderators ausgewertet werden kann.

Eine andere, ebenfalls halbempirische Formel für p wurde von Wigner [W 58-1] angegeben. Seine Betrachtung läßt sich an Formel (3.10) anschließen, indem sinngemäß die auf einen cm³ bezogenen Größen N_u bzw. Σ_s mit den entsprechenden Werten der Volumina des Stabes, V_u, bzw. des Moderators, V_M, und der Mittelwerte des Flusses $\bar{\Phi}_u$ bzw. $\bar{\Phi}_M$ multipliziert werden. Somit ergibt sich

$$p = \exp\left[-\frac{V_u\bar{\Phi}_u N_u \int\limits_{E_T}^{E_0} (\sigma_a)_{\mathrm{eff}}\frac{dE}{E}}{V_m \bar{\Phi}_m \xi\Sigma_s}\right]. \qquad (3.13)$$

Die Aufgabe ist somit auf die Bestimmung zweier Größen – effektives Resonanzintegral und Verhältnis der mittleren Flüsse – zurückgeführt. Für das erstere gab Wigner eine Formel, in der Volumeneffekt und Oberflächeneffekt nebeneinander als Summanden auftauchen, nämlich

$$\int\limits_{E_T}^{E_0} (\sigma_a)_{\mathrm{eff}}\frac{dE}{E} = 8{,}0 + 27{,}5\,\frac{S}{M}\,[\mathrm{barn}]. \qquad (3.14)$$

Hierin bedeuten S die Oberfläche des Stabes in cm² und M die Masse des Stabes in g. Wie man leicht rechnerisch nachprüfen kann, ist der dem Oberflächeneffekt entsprechende zweite Summand für Stäbe aus Uranmetall von 1 bis 3 cm Durchmesser durchaus in der Größenordnung von 1, so daß also tatsächlich Volumeneffekt und Oberflächeneffekt von vergleichbarer Größe sind. Der Anteil des effektiven Resonanzintegrals für den Volumeneffekt – 8,0 barn – ist aber gleich dem Wert des effektiven Resonanzintegrals für den homogenen Fall mit verschwindender Moderatorkonzentration, d. h. für reines Uran. Da das effektive Resonanzintegral für homogene Mischungen jedoch im allgemeinen näher an der

oberen Grenze für beliebige Verdünnung der Uran-Moderator-Mischung von 240 barn liegt als an dieser unteren Grenze, zeigt auch diese Betrachtung bereits die Überlegenheit der heterogenen Anordnung gegenüber der homogenen. Die Berücksichtigung der Verschiedenheit der mittleren Flüsse in Uran und Moderator erfolgt durch formale Anwendung der Diffusionstheorie, wobei mit Diffusionslängen operiert wird, die nach empirischen Formeln bestimmt werden, und zwar so, daß die berechneten p-Werte mit den experimentellen übereinstimmen. Hierbei kann man sich der Formeln (3.7), (3.8a), (3.8b) für die Berechnung des thermischen Ausnutzungsfaktors bedienen, wenn man einen analogen Ausnutzungsfaktor f_r für Resonanzneutronen einführt, der durch die Darstellung von (3.13) in der Form

$$p = \exp\left[-\frac{f_r}{1-f_r}\right] \tag{3.13a}$$

definiert ist.

e) Der Multiplikationsfaktor k_∞

Der Effekt der Neutronenvervielfachung durch Spaltung von U^{238}-Atomen, welcher nur oberhalb einer Neutronenenergie von etwa 1 MeV eintreten kann und welchem durch den Faktor ε im Multiplikationsfaktor k Rechnung getragen wird, soll hier theoretisch nicht näher behandelt werden. Es sei nur darauf hingewiesen, daß seine Größe den Wert 1 bei den meisten thermischen Reaktoren nur um wenige Prozent überschreitet, so daß seine Berücksichtigung bei der Berechnung von k meist nur von untergeordneter Bedeutung ist. Der theoretische Maximalwert, welcher in kompaktem Uran erreicht werden kann, beträgt 1,2. Auf die experimentelle Bestimmung von ε wird an anderer Stelle noch eingegangen (s. S. 43).

Wenn man das Molverhältnis Graphit zu Uran und den Radius der Uranstäbe variiert, erhält man den Multiplikationsfaktor k als Funktion dieser beiden Veränderlichen

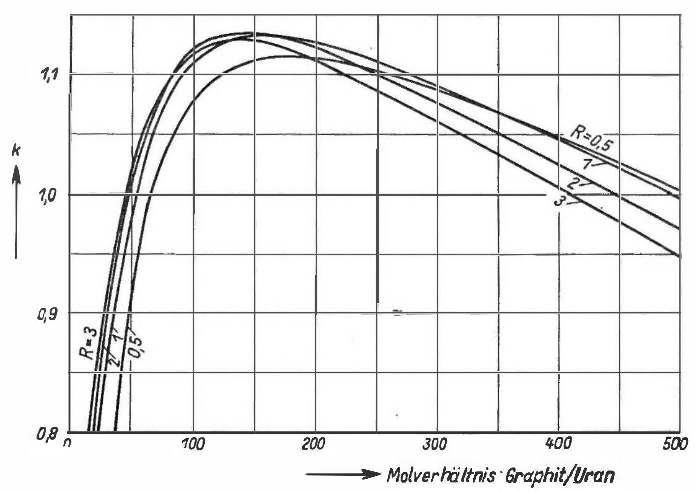


Abb. 5. Multiplikationsfaktor k für einen Uran-Graphit-Reaktor mit natürlichem Uran

und kann die günstigste Kombination bestimmen. Aus Abb. 5 ist zu entnehmen, daß der Multiplikationsfaktor für natürliches Uran im Bereich der Stabdicken von 1 bis 3 cm fast den gleichen Maximalwert bei einem Molverhältnis von etwa 150 erreicht.

Der maximale Wert von k beträgt etwa 1,13. In der Praxis ist er jedoch nicht zu erreichen, da noch weitere, in der Rechnung hier nicht berücksichtigte, absorbierende Materialien in den Reaktor eingebaut werden müssen, wie z.B. Stabumhüllungen und Kanäle mit Kühlmitteln. Hierdurch wird der Wert von k auf jeden Fall unter 1,1 herabgesetzt.

§ 4. Bestimmung der kritischen Größe nach der Fermischen Theorie des Neutronenalters

Die Aufgabe, die kritische Größe eines Reaktors zu bestimmen, besteht darin, eine stationäre Lösung der Neutronenverteilung für ein multiplizierendes System zu finden, wobei als Randbedingung das Verschwinden des Flusses auf der extrapolierten Grenze des Systems zu erfüllen ist (vgl. Bd. II, Gl. (149.40)). Die Bedingung der Stationärität für den Fluß gilt für jedes beliebige Energieintervall, ebenso die Randbedingung. Daher genügt es, eine Lösung für den thermischen Fluß zu finden. Wir bedienen uns bei dieser Untersuchung der bereits früher besprochenen *Diffusionsgleichung* (Bd. II), wobei wir anstelle der Neutronendichte n den thermischen Fluß $\Phi = nv$ als Variable einführen und außerdem wegen der Stationärität die linke Seite gleich Null setzen, so daß wir die Gleichung erhalten

$$D_\Phi \Delta \Phi - \Sigma_a \Phi + s = 0. \tag{4.1}$$

Die Größen D_Φ und Σ_a setzen wir als konstant ein, was für den homogenen Reaktor selbstverständlich ist, für den heterogenen jedoch bedeutet, daß wir diese Größen durch Mittelwertbildung in einer *Elementarzelle* zu bestimmen haben. Die so erhaltenen Resultate können im letzteren Falle, wie bereits erwähnt, nur dann eine gute Näherung darstellen, wenn der Reaktor aus einer großen Anzahl von Zellen besteht. s ist die Quelldichte der thermischen Neutronen, d.h. die Zahl der Neutronen, welche pro sec und cm³ das Gebiet der thermischen Energie erreichen. Würde das System keine Verluste überthermischer Neutronen nach außen haben, dann wäre diese Zahl gleich der Zahl der Spaltakte $\Phi \Sigma_a$, multipliziert mit k. In der Tat kann der Ansatz

$$s_0 = k \Phi \Sigma_a \tag{4.2}$$

bereits zu einer ersten Näherung der Lösung von (4.1) benutzt werden. Man spricht in diesem Fall von einer *Eingruppentheorie*, da hierbei vorausgesetzt ist, daß nur eine Gruppe von Neutronen, und zwar solche mit thermischer Energie, vorhanden ist. Man berücksichtigt zwar in k die Verluste, die bei der Bremsung entstehen, stellt sich aber Bremszeit und Bremsweg als unendlich kurz vor. Eine genauere Bestimmung der Größe s kann mit Hilfe der von Fermi ausgearbeiteten *Theorie des Neutronenalters* erfolgen. Die Grundzüge dieser Theorie sind bereits im Abschnitt

Neutronenphysik (Bd. II) behandelt worden und führten zur Aufstellung der Gleichung (Bd. II, Gl. (149.45a)), die die räumliche Verteilung der Bremsdichte q als Funktion des smybolischen Alters τ zu ermitteln gestattet. Setzen wir das *Alter* der Spaltneutronen $\tau_0 = 0$ und nehmen an, daß sie alle mit der gleichen Energie E_0 entstehen, so gilt

$$q(0) = q_0 = \Sigma_a \Phi f \eta \varepsilon = \frac{k}{p} \Phi \Sigma_a \tag{4.3}$$

($\Phi \Sigma_a f$ = Zahl der im Spaltmaterial absorbierten, $\eta \varepsilon$ = Zahl der hierbei entstehenden schnellen Neutronen pro Absorptionsakt).

Die Größe q steht im engen Zusammenhang mit der Stoßdichte F und dem Fluß $\Phi(u)$ (Bd. II, Gl. (149.3)). $F(u)du$ ist die Zahl der Stöße im Lethargieintervall du. Da bei jedem Stoß eine Lethargieänderung von $\delta u = \xi$ erfolgt, ist $\xi F(u)$ gerade die Anzahl von Neutronen, die pro cm³ und sec die Lethargiegrenze u durchschreitet, also die *Bremsdichte* $q(u)$. Es gilt also, sofern keine Absorption eintritt,

$$q(u) = \xi F(u) = \xi \Sigma_s \Phi(u). \tag{4.4}$$

In der Gleichung für die Bremsdichte,

$$\Delta q = \frac{\partial q}{\partial \tau}, \tag{4.5}$$

in der anstelle der Lethargie u das symbolische Alter τ als Variable eingeführt wurde, ist keine Resonanzabsorption berücksichtigt, so daß wir diese nachträglich bei der Angabe der Quellen für thermische Neutronen durch Hinzufügen des Faktors p in Rechnung setzen müssen. Wir erhalten dann

$$s = p q_{\text{th}} = p q(\tau_{\text{th}}). \tag{4.6}$$

Im unendlich ausgedehnten System wird $\frac{\partial q}{\partial \tau} = 0$, d.h. $q = q_0$, und es gilt infolgedessen die Gleichung (4.2). Die Gleichungen (4.1), (4.3), (4.5) und (4.6) stellen den Inhalt der Theorie des Neutronenalters in ihrer einfachsten Form dar.

Die Lösung von (4.5) unter Berücksichtigung von (4.3) hat die Gestalt

$$q = \frac{k}{p} \Sigma_a \Phi e^{-\varkappa^2 \tau}, \tag{4.7}$$

sofern für Φ die Gleichung

$$\Delta \Phi + \varkappa^2 \Phi = 0 \tag{4.8}$$

erfüllt ist. $\varkappa^2$ ist hierbei eine willkürliche Konstante.

Nach Eliminierung von $\Delta \Phi$ und s aus (4.1) mit Hilfe von (4.8), (4.6) und (4.7) und nach Einführung des Diffusionslängenquadrats L^2 anstelle von D_Φ/Σ_a ergibt sich

$$\frac{k e^{-\varkappa^2 \tau}}{1 + \varkappa^2 L^2} = 1. \tag{4.9}$$

Für τ ist hier natürlich τ_{th} zu setzen, also gemäß Bd. II. Gl. (149.44)

$$\tau_{\text{th}} = \int_{E_{\text{th}}}^{E_0} \frac{\lambda_t \lambda_s}{3\xi} \frac{dE}{E}. \tag{4.10}$$

Die Gleichung (4.9) wird die *kritische Gleichung* genannt, da aus ihr der Parameter $\varkappa^2$ zu bestimmen ist, der unmittelbar durch Einsetzen in (4.8) die kritische Größe des Reaktors zu bestimmen gestattet. Die Gleichung (4.8), bekannt als Wellengleichung, hat mit der Randbedingung $\Phi = 0$ bekanntlich nur dann eine Lösung, wenn $\varkappa$ bestimmte Eigenwerte, die durch die geometrischen Daten des Systems bestimmt sind, annimmt. Da im vorliegenden Fall $\varkappa$ vorgegeben ist, existiert eine Lösung nur für ein solches System, für das $\varkappa$ der kleinste Eigenwert der Differentialgleichung (4.8) ist. Bei einer Kugel (s. Bd. II, Gl. (149.56)) gilt für diesen beispielsweise die Beziehung

$$\varkappa = \frac{\pi}{R+l} \quad \text{mit} \quad l = 0{,}71\,\lambda_t. \tag{4.11}$$

Hieraus ergibt sich der kritische Radius

$$R_k = \frac{\pi}{\varkappa} - l. \tag{4.12}$$

Für einen zylindrischen Reaktor der Höhe Z_k und vom Radius R_k gilt

$$\varkappa^2 = \left(\frac{\pi}{Z_k + 2l}\right)^2 + \left(\frac{2{,}405}{R_k + l}\right)^2. \tag{4.13}$$

Das minimale Volumen dieses Reaktors erhält man dann, wenn die Beziehung gilt

$$Z_k + 2l = 1{,}847\,(R_k + l). \tag{4.14}$$

Die nach (4.9) bestimmte Größe $\varkappa^2$ nennt man den *materiellen Parameter* des Systems, den für ein gegebenes System aus (4.8) bestimmten Wert den *geometrischen Parameter*. Für den kritischen Reaktor gilt also, daß der geometrische Parameter gleich dem materiellen sein muß. Ist der geometrische Parameter kleiner als der materielle, so ist der Reaktor *überkritisch*, im umgekehrten Falle *unterkritisch*. Im letzteren Fall kann ein stationärer Neutronenfluß mit Hilfe einer eingebauten Quelle (vgl. S. 10) erhalten werden, im ersteren Falle gibt es überhaupt keinen stationären Zustand; der Fluß wächst über alle Grenzen und das System wird durch die in Wärme umgesetzte Spaltenergie zerstört.

Die kritische Gleichung (4.9) kann anschaulich so gedeutet werden, daß der Faktor $e^{-\varkappa^2\tau}$ die Wahrscheinlichkeit für das Nichtentweichen eines Neutrons während des Bremsprozesses und der Faktor $(1 + \varkappa^2 L^2)^{-1}$ die Wahrscheinlichkeit für das Nichtentweichen eines thermischen Neutrons aus dem System darstellt. Die kritische Gleichung besagt dann, daß der Multiplikationsfaktor k des unbegrenzten Systems, multipliziert mit der Gesamtwahrscheinlichkeit für ein Neutron, im System zu verbleiben, gleich 1 sein muß. Der Zyklus der Neutronenreproduktion stellt sich somit folgendermaßen dar: Ein absorbiertes Neutron erzeugt durchschnittlich k Neutronen der gleichen Art wieder, wovon $k - 1$ aus dem System entweichen und ein Neutron den Zyklus fortsetzt. In Abb. 6 ist der Neutronenzyklus in einem kritischen thermischen Reaktor schematisch dargestellt, wobei die verschiedenen Verlustquellen noch etwas detaillierter als in der bisherigen Betrachtung angegeben sind.

Sofern k nicht wesentlich größer als 1 ist, wie dies beim Uran-Graphit-Reaktor mit natürlichem Uran stets zutrifft, sind $\varkappa^2\tau$ und $\varkappa^2 L^2$ relativ klein gegen 1. Die kritische Gleichung läßt sich dann in der vereinfachten Form

$$\frac{k}{1 + \varkappa^2 (L^2 + \tau)} = 1 \tag{4.15}$$

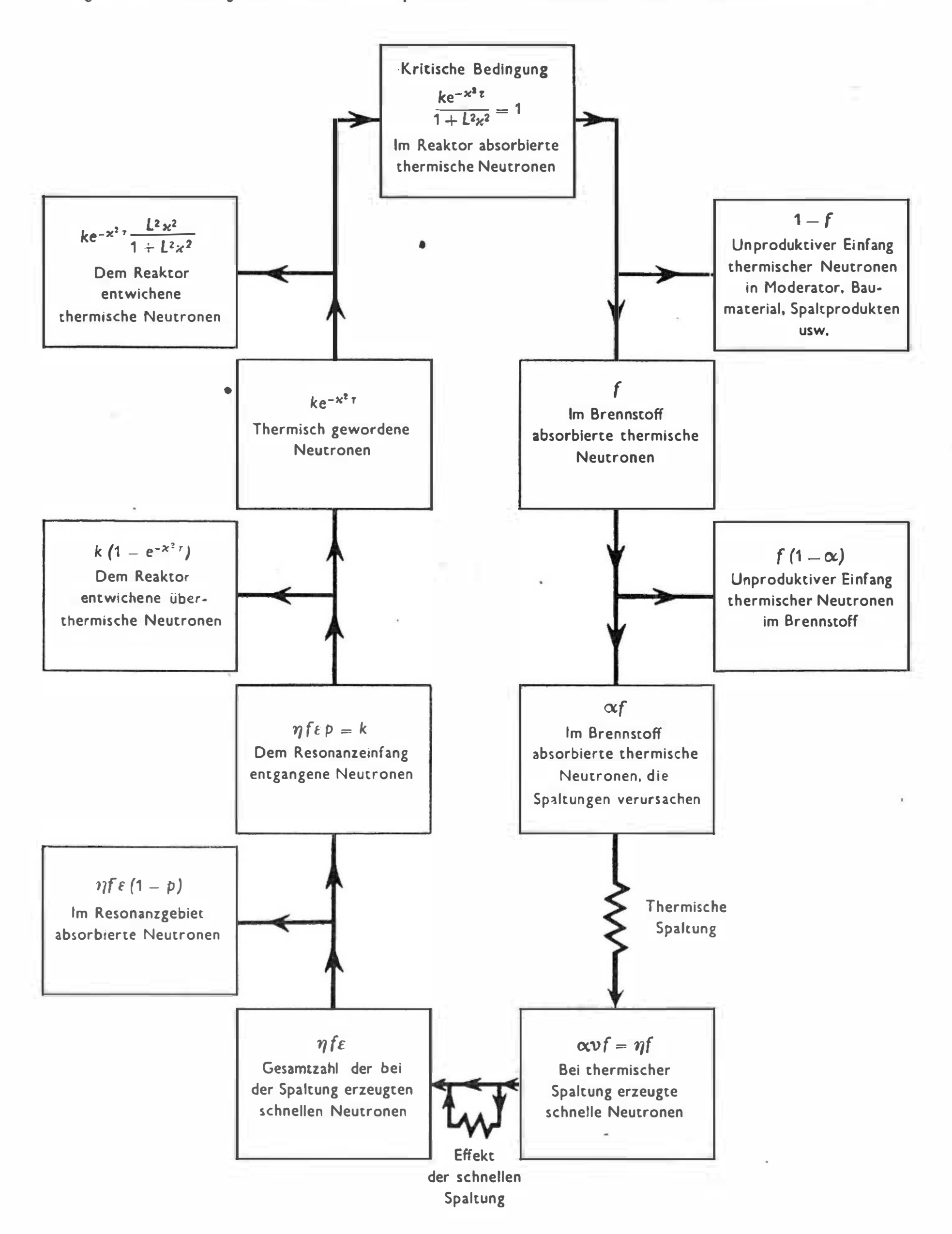


Abb. 6. Neutronenzyklus in einem kritischen thermischen Reaktor

schreiben, wobei für $L^2 + \tau = M^2$ eine neue Bezeichnung, nämlich *Migrationsfläche*, eingeführt wird. Bei dieser Vereinfachung erhalten wir z.B. für den kritischen Radius einer Kugel

$$R_k + l = \frac{\pi M}{\sqrt{k-1}} \cong R_k. \tag{4.16}$$

Für den sowjetischen Kraftwerksreaktor – einen Uran-Graphit-Reaktor mit auf 5% angereichertem Uran – sind die Werte $L^2 = 70$ cm² und $\tau = 254$ cm² angegeben, also wird $M^2 = 324$ cm². Mit $k = 1{,}394$, dem Maximalwert des Multiplikationsfaktors bei 420 °K, ergibt sich nach (4.16) für diesen Reaktor ein $R_k = 90$ cm. Nehmen wir an, daß k entsprechend einem Aufbau mit natürlichem Uran gleich 1,07 ist, so erhalten wir $R_k = 2$ m. In Wirklichkeit ist der kritische Radius eines solchen Reaktors jedoch noch größer, weil die Diffusionslänge in diesem Fall größer als beim oben angeführten Beispiel wird, so daß der kritische Radius bis etwa auf 3 m anwächst.

§ 5. Der Reaktor mit Reflektor. Mehrgruppentheorie

Die soeben durchgeführte Bestimmung der kritischen Größe des Reaktors nach der Theorie des Neutronenalters gelang auf mathematisch einfachem Wege, weil bei der Lösung der Alters-Gleichung (4.5) die Trennung der Variablen möglich war, was wiederum nur deshalb zum Ziele führte, weil an der *extrapolierten Grenze* des Systems sowohl der Fluß Φ als auch die Bremsdichte q Null werden. Letzteres bedeutet nichts anderes als das Verschwinden des Neutronenflusses für sämtliche Energien (vgl. (4.5)).

Umgibt man nun die aktive Zone mit einem Mantel, der die Eigenschaften einer Bremssubstanz hat, so wird der Neutronenfluß erst an dessen äußerer Grenze Null werden, an der Grenze der aktiven Zone – des Kernes – dagegen einen endlichen Wert behalten. Damit wird auch der Diffusionsstrom aus der aktiven Zone wegen des nunmehr geringeren Gradienten des Flusses kleiner, und der kritische Zustand wird bei einer geringeren Größe der aktiven Zone erreicht als im Fall ohne Mantel. Dieser wird als *Reflektor* bezeichnet. Er besteht gewöhnlich entweder aus Graphit oder aus Wasser. Wegen der zu erzielenden kleineren Abmessungen des Kerns und der geringeren Menge an benötigtem spaltbarem Material werden alle Reaktoren mit Reflektoren ausgerüstet. Somit kann für die Berechnung ihrer kritischen Größe die oben angegebene Methode nicht ohne weiteres angewendet werden.

Zur Untersuchung der kritischen Größe eines Reaktors mit Reflektor müßte man die Diffusionsgleichung für den Reflektor,

$$D_r \Delta \Phi_r - \Sigma_{ar} \Phi_r + q_r = 0, \tag{5.1}$$

zusammen mit der für den Kern (4.1) lösen, wobei an der Grenze zwischen Kern und Reflektor sowohl der Fluß Φ als auch der Neutronenstrom $D \nabla \Phi$ stetig sein müssen und der Fluß an der extrapolierten Grenze des Reflektors verschwinden muß.

Die Alters-Gleichung im Reflektor ist naturgemäß die gleiche wie in der aktiven Zone, nämlich (4.5), nur gilt statt (4.3) wegen des Fehlens spaltbaren Materials

$$q_r(0) = 0 \tag{5.2}$$

und an der Grenze zwischen Kern und Reflektor wegen der Stetigkeit des Flusses $\Phi(u)$ (vgl. (4.4))

$$\left(\frac{q\lambda_s}{\xi}\right)_r = \left(\frac{q\lambda_s}{\xi}\right)_c. \tag{5.3}$$

Unter diesen Bedingungen kann eine Trennung der Variablen nicht mehr durchgeführt werden, und man ist infolgedessen zu Näherungslösungen gezwungen, die praktisch durchführbar sind.

Eine Methode, die zur Lösung des Problems des Reaktors mit Reflektor angewendet wird, nennt man *Gruppenmethode*. Ihr Wesen besteht darin, daß das über den ganzen Energiebereich von der Spaltungsenergie bis zur thermischen Energie stetig verlaufende Neutronenspektrum durch ein unstetiges ersetzt wird, in welchem nur Neutronen einiger diskreter Energiewerte vorhanden sind. Die Neutronen einheitlicher Energie faßt man zu einer Gruppe zusammen. Die Differentialgleichung (4.5) wird dabei durch eine Anzahl von Differenzendifferentialgleichungen ersetzt, nämlich

$$\Delta q_{i+1} = \frac{q_{i+1} - q_i}{\tau_{i+1} - \tau_i}. \tag{5.4}$$

Dadurch entstehen bei einer Einteilung der überthermischen Neutronen in $m-1$ Gruppen $m-1$ Gleichungen für die q_i, so daß unter Hinzufügung der Gleichung für den thermischen Fluß insgesamt m Gleichungen zur Bestimmung der m verschiedenen Flüsse zur Verfügung stehen.

Der einfachste Fall ist die *Zweigruppentheorie*, bei der man sämtliche überthermischen Neutronen in dem Fluß Φ_1 zusammenfaßt. In diesem Falle wäre $\tau_1 = 0$ und $\tau_2 = \tau_{\text{th}}$ zu setzen. Die Bremsdichte q_2 der thermischen Neutronen bezeichnen wir hier mit q_c, die Bremsdichte der Spaltneutronen, q_0, ist – wie bekannt – gleich $k\Phi_c \Sigma_{ac}/p$, so daß wir für den Kern die Gleichungen

$$\begin{gathered} \Delta q_c - \frac{q_c}{\tau_{\text{th}}} = -\frac{q_0}{\tau_{\text{th}}} = \frac{-k\Phi_c \Sigma_{ac}}{p\tau_{\text{th}}}, \\ D_c \Delta \Phi_c - \Sigma_{ac} \Phi_c = -p q_c \end{gathered} \tag{5.5}$$

erhalten, wobei Φ_c den thermischen Fluß bezeichnet. Im Reflektor gilt entsprechend

$$\begin{gathered} \Delta q_r - \frac{q_r}{\tau_{\text{th}}} = 0, \\ D_r \Delta \Phi_r - \Sigma_{ar} \Phi_r = -q_r. \end{gathered} \tag{5.6}$$

Da alle Neutronen überthermischer Energie in dem monoenergetischen Fluß Φ_1 zusammengefaßt sind, besteht zwischen der Bremsdichte q für die thermischen Neutronen und dem Fluß Φ_1 der einfache Zusammenhang

$$q = \Sigma_{s1} \Phi_1, \tag{5.7}$$

wobei Σ_{s1} so zu berechnen ist, daß $\Phi_1 \Sigma_{s1}$ tatsächlich die Zahl der pro sec in den thermischen Energiebereich hineingestreuten Neutronen ergibt. Σ_{s1} ergibt sich daher als der über den Energiebereich E_0 bis E_{th} gemittelte Wert des makroskopischen Streuquerschnittes $\overline{\Sigma}_s$, dividiert durch die Zahl der Stöße, welche zum Durchlaufen

des Energieintervalls notwendig sind. Da diese Zahl gleich $(1/\xi)\ln(E_0/E_{th})$ ist, hat man also für Σ_{s1} zu setzen

$$\Sigma_{s1} = \frac{\overline{\Sigma}_s \cdot \xi}{\ln\left(\frac{E_0}{E_{th}}\right)}. \tag{5.8}$$

Da für τ_{th}

$$\tau_{th} = \frac{\overline{\lambda_s \lambda_t}}{3\xi} \ln \frac{E_0}{E_{th}} \tag{5.9}$$

gilt, ergibt sich somit genähert

$$\Sigma_{s1} = \frac{\overline{\lambda}_t}{3\,\tau_{th}} = \frac{\overline{D}_1}{\tau_{th}}. \tag{5.10}$$

Danach können wir die Bremsdichte q in (5.5) und (5.6) durch den Fluß Φ_1 nach (5.7) ersetzen und erhalten unter Benutzung von (5.10) für den Bereich des Kernes

$$\begin{aligned} \overline{D}_{1c}\,\Delta\Phi_{1c} - \Sigma_{s1c}\Phi_{1c} &= -\frac{k\Phi_c\Sigma_{ac}}{p}, \\ D_c\,\Delta\Phi_c - \Sigma_{ac}\Phi_c &= -p\Phi_{1c}\Sigma_{s1c} \end{aligned} \tag{5.5a}$$

und entsprechend im Reflektor

$$\begin{aligned} \overline{D}_{1r}\,\Delta\Phi_{1r} - \Sigma_{s1r}\Phi_{1r} &= 0, \\ D_r\,\Delta\Phi_r - \Sigma_{ar}\Phi_r &= -\Sigma_{s1r}\Phi_{1r}. \end{aligned} \tag{5.6a}$$

Die Lösung des Gleichungssystems (5.5a) und (5.6) für zwei Gruppen ist noch verhältnismäßig leicht durchzuführen, da die Lösung für die aktive Zone sowohl für Φ_{1c} als auch für Φ_c durch Ansatz für die *Wellengleichung* gemäß (4.8) gefunden werden kann. Für den Parameter $\varkappa_c^2$ ergibt sich dabei anstelle der einfachen kritischen Gleichung (4.9) eine neue Gleichung, die als *kritische Gleichung der Zweigruppentheorie* bezeichnet wird, nämlich

$$k = \left(1 + \varkappa_c^2 \frac{\overline{D}_{1c}}{\Sigma_{s1c}}\right)\left(1 + \varkappa_c^2 \frac{D_c}{\Sigma_{ac}}\right). \tag{4.9a}$$

Diese Gleichung ergibt im Gegensatz zu (4.9) zwei Lösungen für den materiellen Parameter $\varkappa_c^2$. Danach läßt sich die Lösung für Φ_{1c} und Φ_c aus je zwei Eigenfunktionen der Differentialgleichung (4.9) für diese Parameter aufbauen, wobei insgesamt zwei willkürliche Integrationskonstanten auftreten. Die Lösung für den Reflektor wird ganz entsprechend gefunden, nur sind hierbei von vornherein die Parameter $\varkappa_1^2 = 1/\tau$ und $\varkappa_r^2 = 1/L_r^2$ bekannt. Auch hier treten zwei willkürliche Integrationskonstanten auf; indem die Stetigkeitsbedingung für Fluß und Strom zwischen Kern und Reflektor (2 Gleichungen) und die Bedingung für das Verschwinden der Flüsse Φ_{1r} und Φ_r an den extrapolierten Grenzen des Reflektors formuliert werden (2 Gleichungen), ergeben sich 4 lineare Gleichungen für die 4 Integrationskonstanten. Als Ausdruck der physikalischen Forderung der Existenz der angenommenen stationären Flußverteilung im System wird die Determinante dieses Gleichungssystems Null gesetzt, da dies die mathematische Bedingung für die Existenz einer nichttrivialen Lösung für die unbekannten Integrationskonstanten ist. Hierbei entsteht eine transzendente Gleichung zwischen den verschiedenen Eigenfunktionen, in deren Argument die Dimension der aktiven Zone enthalten ist. Die Lösung dieser

Gleichung, die nach einem Iterationsverfahren durchgeführt werden muß, liefert die kritischen Abmessungen der aktiven Zone. Danach können dann die 4 Integrationskonstanten bestimmt und die gesamte Flußverteilung für die beiden Neutronengruppen vollständig dargestellt werden. Auf diese Weise wurde die Verteilung der Flüsse – wie in Abb. 7 dargestellt – gewonnen.

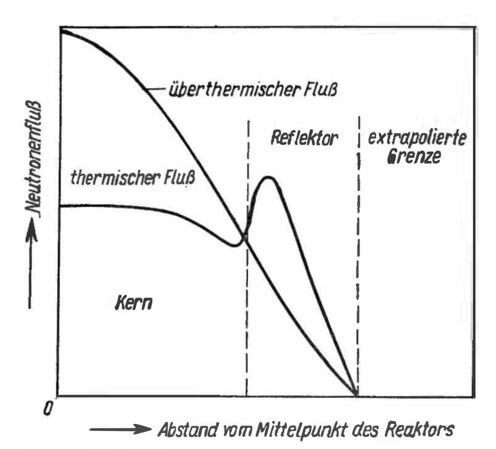


Abb. 7. Verteilung des Neutronenflusses in einem Reaktor mit Reflektor nach der Zweigruppenmethode

Der Fluß der schnellen Neutronen verläuft im Reaktor mit Reflektor etwa so, wie in einem Reaktor ohne Reflektor entsprechender Größe, während der Verlauf des thermischen Flusses stark davon abweicht. Es zeigt sich, daß ein Teil der schnellen Neutronen, der in den Reflektor entwichen ist, als thermische Neutronen in die aktive Zone zurückdiffundiert, wobei noch als günstiger Umstand hinzukommt, daß die im Reflektor abgebremsten Neutronen keinem Resonanzeinfang ausgesetzt sind. Diese Eigenschaften des Reflektors werden bei der Zweigruppenmethode bereits einigermaßen gut berücksichtigt, und sie wird deshalb in der Praxis zur Berechnung des Einflusses des Reflektors auf die Verringerung der kritischen Abmessungen eines Reaktors viel angewendet. Diese Verringerung der kritischen Dimensionen nennt man die *Reflektoreinsparung* (reflector-saving) oder den *effektiven Zuschlag* δ. Bei der Durchführung von technischen Berechnungen an Reaktoren bestimmt man zunächst die Größe δ, vergrößert dann die Abmessungen der aktiven Zone um ihren Betrag und behandelt das so entstandene System wie einen Reaktor ohne Reflektor nach der Theorie des Neutronenalters. Dabei treten im allgemeinen nur geringe Fehler auf. Die Abmessungen der aktiven Zone erhält man aus den nach der Theorie des Neutronenalters ermittelten kritischen Daten einfach durch Verminderung dieser um die Schichtdicke δ. Im Beispiel einer Kugel erhält man nach Gleichung (4.12) einen Radius R_{eff}, und der kritische Radius R_k bestimmt sich aus der Formel

$$R_k = R_{\text{eff}} - \delta = \frac{\pi M}{\sqrt{k-1}} - \delta. \tag{5.11}$$

Die Größe δ ist im allgemeinen im Vergleich zum kritischen Radius klein, so daß an ihre Genauigkeit keine hohen Ansprüche zu stellen sind. Es genügt für eine vorläufige Reaktorberechnung, wenn man die Größe δ nach einer Eingruppentheorie bestimmt. Unter diesen Umständen gestaltet sich die Lösung des Systems (5.5) (5.6) nach Weglassung der Gleichungen für den Fluß Φ_1 besonders einfach. Man erhält für δ den Ausdruck

$$\delta = \frac{1}{\varkappa_c} \operatorname{arc\,tg} \left[\frac{D_c}{D_r} \frac{\varkappa_c}{\varkappa_r} \operatorname{th} \frac{T}{L_r}\right], \tag{5.12}$$

worin T die Dicke des Reflektors bedeutet.

Für sehr große Dicke des Reflektors und für einen großen Reaktor ($\delta \varkappa_c \ll 1$) vereinfacht sich (5.12) zu

$$\delta \cong \frac{D_c}{D_r} L_r. \tag{5.13}$$

Aus (5.12) kann man erkennen, daß der Maximalwert von δ mit zunehmender Dicke T asymptotisch erreicht wird und daß man bei einer Dicke von der Größe der Diffusionslänge im Reflektor diesem Maximalwert bereits sehr nahekommt. In der Praxis benutzt man deshalb stets Dicken dieser Größenordnung.

§ 6. Reaktoren mit überthermischen und schnellen Neutronen

Vermindert man das Mengenverhältnis von Moderatorsubstanz zu spaltbarem Material in einem multiplizierenden System, so wird die Anzahl der Neutronen, die bis auf thermische Energien abgebremst werden, allmählich geringer, und Absorptionsprozesse, die auch mit Spaltung verbunden sind, bei überthermischen Energien nehmen an Häufigkeit zu. Wenn die im überthermischen Gebiet erfolgenden Spaltprozesse auf das Verhalten des Reaktors von Einfluß werden, spricht man von einem Reaktor mit überthermischen Neutronen. Bei weiterer Reduzierung des Moderators bis zu seiner vollständigen Entfernung kommt man schließlich zu einem Neutronenspektrum, welches überhaupt keine thermischen Neutronen mehr enthält, und bei dem die Spaltung nur noch bei Energien wenig unterhalb der Entstehungsenergie der Spaltneutronen stattfindet. In diesem extremen Fall spricht man vom *Reaktor mit schnellen Neutronen.*

Bei Verwendung von natürlichem Uran ist der Übergang zu einem überthermischen Reaktor unmöglich, da die Zusammensetzung von Moderator und spaltbarem Material nur in sehr engen Grenzen variabel ist, innerhalb derer stets nur der rein thermische Reaktor realisiert werden kann. Um die Verhältnisse in weiten Grenzen variieren zu können, muß man entweder angereichertes Uran oder reine Spaltmaterialien, wie U^{235}, U^{233} oder Pu^{239}, verwenden. Die Vorteile, die Reaktoren mit schnellen Neutronen oder überthermischen Neutronen bieten, sind schließlich bedingt durch die Möglichkeit der Erzielung eines vergrößerten Multiplikationsfaktors k, der bei zweckmäßiger Konstruktion des Reaktors eine höhere Ausnutzung des spaltbaren Materials gestattet, als es im thermischen Reaktor möglich ist. Wenn k den Wert 2 überschreitet, kann z.B. aus U^{238} im sog. *Brutprozeß* mehr Pu^{239} erzeugt werden, als U^{235} durch Neutronenabsorption verbraucht wird. Auf diese Fragen der Wiedererzeugung von Spaltmaterial wird an anderer Stelle noch näher eingegangen.

Der typische Vertreter eines überthermischen Reaktors ist der sog. *heterogene Wasser-Wasser-Reaktor*, bei dem angereichertes Uran als Brennstoff und gewöhnliches Wasser als Moderator verwendet werden. Bei passender Anordnung kann hier der Anteil der Spaltprozesse im Bereich der überthermischen Energien (etwa bis zu 5 eV) bis zu 80% betragen [K 56-1]. Während der Einfluß der überthermischen Neutronen bei Spaltung von U^{235} keineswegs zu einer Vergrößerung, sondern sogar zu einer gewissen Verminderung des Multiplikationsfaktors führt, kann dies bei einer Mischung von Uran mit Pu^{239} gerade umgekehrt sein. Auf Grund einer Reso-

nanzstelle des Wirkungsquerschnittes für Einfang und Spaltung bei 0,3 eV wirkt sich bereits eine geringe Anreicherung des natürlichen Urans mit Pu vergrößernd auf den Multiplikationsfaktor aus. Hinzu kommt noch, daß eine solche Anordnung den weiteren Vorteil bietet, daß der Koeffizient ε in ihr wesentlich höhere Werte erreichen kann, als im thermischen Reaktor, da bei diesem Aufbau relativ dicke Stäbe in kleineren Abständen voneinander stehen. Die Vorgänge in einem Wasser-Wasser-Reaktor sind daher in ihrem zeitlichen Verlauf relativ kompliziert und noch nicht in allen ihren Variationsmöglichkeiten durchgerechnet. Auf jeden Fall bieten sie günstige Aussichten für die Ausnutzung des Spaltmaterials zu energetischen Zwecken. Daneben haben diese Reaktoren noch den Vorteil eines einfachen und kompakten Aufbaues, so daß sie in der gegenwärtigen Entwicklungsetappe des Reaktorbaues eine hervorragende Rolle spielen. Dabei muß indessen der Nachteil einer vorherigen Anreicherung des Kernbrennstoffs in Kauf genommen werden.

Bei einem schnellen Reaktor kann man den Multiplikationsfaktor verhältnismäßig leicht angeben. Wegen des Fehlens von U^{238} in der aktiven Zone sind die Faktoren ε und p gleich 1, und f liegt so nahe an 1, daß k praktisch gleich η gesetzt werden kann, welcher Wert experimentell bekannt ist. Dennoch ist die Berechnung der kritischen Größe eines solchen Reaktors wesentlich schwieriger als die eines thermischen Reaktors. In die Berechnung des thermischen Reaktors gehen ja, wie wir gesehen haben, nur Wirkungsquerschnitte für thermische Prozesse ein, und nur die Größen ε und p beziehen sich auf Prozesse bei höheren Neutronenenergien. Bei überthermischen und schnellen Reaktoren sind die Anforderungen an experimentell zu bestimmende Rechnungsunterlagen viel höher; so braucht man praktisch sämtliche Wirkungsquerschnitte als Funktion der Energie über einen großen Bereich und auch den Energieverlust bei der unelastischen Streuung. Bis heute sind noch nicht alle notwendigen Daten hierzu verfügbar, so daß beim Bau solcher Reaktoren experimentelle Forschungen neben den theoretischen noch einen wesentlich breiteren Raum einnehmen als bei den thermischen Reaktoren, die man heute fast ohne Versuche projektieren kann.

Die oben beschriebene Mehrgruppentheorie läßt sich so erweitern, daß sie auch für nichtthermische Reaktoren angewendet werden kann. Hierbei ist notwendig, daß man in jeder Gruppe außer den elastischen Streuprozessen noch die unelastischen Streuprozesse, den Einfang mit und ohne Spaltung und die durch Spaltung in jedes Energieintervall entfallenden Neutronen berücksichtigt. Die Diffusionsgleichung für eine Neutronengruppe hat dann die folgende Form:

$$D_i \Delta \Phi_i - (\Sigma_c + \Sigma_f + \Sigma_{\text{in}} + \Sigma_{\text{el}})_i \Phi_i + \sum_{l=1}^{i-1} (\Sigma_{\text{in}} + \Sigma_{\text{el}})_l \Phi_l + \gamma_i S(r) = 0. \tag{6.1}$$

Hier bedeuten Σ_c den Einfangquerschnitt, Σ_f den Spaltquerschnitt, Σ_{in} den Querschnitt für unelastische Streuung und Σ_{el} den Querschnitt für elastische Streuung. γ_i ergibt sich aus der Kurve der Energieverteilung der Spaltneutronen und $S(r)$ ist die Quellstärke der Spaltneutronen. Für die Quellstärke gilt die Gleichung

$$S(r) = \sum_{k=1}^{N} \nu_k \Sigma_{fk} \Phi_k(r). \tag{6.2}$$

Es ergeben sich also bei m Gruppen $m + 1$ Gleichungen für die m unbekannten Flüsse und die Quellstärke S. Für die Auswertung dieses Gleichungssystems sind einige vereinfachende Voraussetzungen notwendig.

§ 7. Nichtstationäre Zustände des Reaktors

a) Reaktivität und Reaktorperiode

Bei der Berechnung eines Reaktors ist es notwendig, auch die Erscheinungen zu berücksichtigen, welche zu einer zeitlichen Änderung des Multiplikationsfaktors k und damit zu einer Störung des stationären Zustandes führen. Es handelt sich dabei um die Veränderung der Zusammensetzung des spaltbaren Materials durch Verbrauch an spaltbaren Atomen, das Auftreten von Spaltprodukten, deren Konzentration sowohl durch radioaktiven Zerfall als auch durch Neutroneneinfang zeitlich veränderlich ist, und um Temperatureffekte, die durch die Temperaturabhängigkeit der kernphysikalischen Daten und der Dichte von Moderator und spaltbaren Materialien bedingt sind.

Die Gesamtheit aller dieser Erscheinungen zwingt dazu, die Abmessungen eines Reaktors von vornherein größer als die kritischen Abmessungen zu wählen, damit er für eine bestimmte vorgesehene Betriebszeit funktionsfähig bleibt. In diesem Fall wird der geometrische Parameter $\varkappa_1^2$ kleiner als der materielle Parameter, welcher sich aus der Lösung der kritischen Gleichung (4.9) ergibt. Bei der Untersuchung der Frage, welche Bedeutung die Vergrößerung des geometrischen Parameters auf den zeitlichen Anstieg des Neutronenflusses im Reaktor hat, ist es zweckmäßig, den Begriff des *effektiven Multiplikationsfaktors* k_{eff} einzuführen. Man erhält diese Größe, indem man in die linke Seite der kritischen Gleichung (4.9) den geometrischen Parameter $\varkappa_1^2$ einsetzt:

$$k_{\text{eff}} = \frac{k e^{-\varkappa_1^2 \tau}}{1 + \varkappa_1^2 L^2}. \tag{7.1}$$

Auf Grund der früher dargelegten anschaulichen Deutung der einzelnen Faktoren kann man diesen effektiven Multiplikationsfaktor als räumlichen Mittelwert für die Neutronenmultiplikation im endlich begrenzten System auffassen. Es ist von vornherein zu erwarten, daß die Geschwindigkeit der Zunahme des Neutronenflusses von dem Überschuß von k_{eff} über 1 abhängen wird. Für die Untersuchung ist die Einführung der Reaktivität ϱ von Nutzen, die wie folgt definiert ist:

$$\varrho = \frac{k_{\text{eff}} - 1}{k_{\text{eff}}} = \frac{\delta k_{\text{eff}}}{k_{\text{eff}}}. \tag{7.2}$$

Gelegentlich wird δk_{eff} als *Reaktivitätsreserve* bezeichnet.

Da ein Reaktor während seines Betriebes stets im kritischen Zustand sein muß, ist es notwendig, die Möglichkeit zu schaffen, die Größe ϱ willkürlich in gewissen Grenzen verändern zu können und so auf dem mittleren Wert Null zu halten. Dies geschieht durch Anbringung von sog. *Regulierstäben* im Reaktor. Sie bestehen aus Substanzen, die hauptsächlich die Neutronen, welche die Spaltung bewirken, absor-

bieren. Durch Einbringen dieser Absorber in die aktive Zone erreicht man eine lokale Herabsetzung des Multiplikationsfaktors und damit die gewünschte Verkleinerung von k_{eff}. Hierbei taucht allerdings die Frage auf, ob die Geschwindigkeiten, mit denen das Einführen eines Absorbers in die aktive Zone technisch möglich ist, ausreichend sind, um einem allzu schnellen Leistungsanstieg eines Reaktors zuvorzukommen. Es zeigt sich, daß diese Frage nur unter gewissen Bedingungen zu bejahen ist.

Eine wichtige Rolle für das zeitliche Verhalten des Neutronenflusses in Abhängigkeit von einer *Reaktivitätsänderung* ϱ spielen die *verzögerten Neutronen* (vgl. Bd. II). Während bei den bisherigen stationären Vorgängen angenommen werden konnte, daß pro Absorption in dem Spaltmaterial η schnelle Neutronen frei werden, ist dies bei Betrachtung nichtstationärer Vorgänge dahin zu präzisieren, daß hiervon nur der Anteil $(1 - \beta)\,\eta$ sofort, der Anteil $\beta\eta$ dagegen mit einer gewissen zeitlichen Verzögerung ausgelöst wird. Der durch neutronenaktive Spaltprodukte gelieferte Bruchteil β beträgt 0,73% und verteilt sich auf fünf Gruppen mit verschiedenen Zerfallskonstanten. Man erhält bereits brauchbare Ergebnisse, wenn man bei der Berechnung des zeitlichen Verhaltens mit einer Gruppe von Neutronen einer mittleren Halbwertszeit von 8,7 sec rechnet (Zerfallskonstante $\lambda = 0{,}08\ \text{sec}^{-1}$). Der Ansatz für den Neutronenfluß,

$$\Phi(r, t) = \Phi(r, 0)\, e^{t/T}, \tag{7.3}$$

ergibt dann für die *Reaktorperiode* T den folgenden Zusammenhang mit der Reaktivität:

$$\varrho = \frac{l}{T k_{eff}} + \frac{\beta}{1 + \lambda T}; \tag{7.4}$$

$l = \lambda_a/v$ ist die Lebensdauer der Neutronen im System.

Wir sehen, daß ohne die Existenz der verzögerten Neutronen ($\beta = 0$) die Reaktorperiode außerordentlich kurz wird, da l selbst bei thermischen Reaktoren 10^{-3} bis 10^{-5} sec beträgt, so daß z. B. bei $\varrho = 0{,}5\%$ und $l = 10^{-4}$ sec der Fluß innerhalb einer Sekunde auf das e^{50}fache ansteigen würde. Eine plötzlich auftretende Reaktivitätsänderung einer solchen Größe könnte also durch Einführung eines Absorbers in ihrer Wirkung nicht mehr rechtzeitig kompensiert werden. Dank dem Auftreten der verzögerten Neutronen ist dies jedoch noch ohne weiteres möglich, obgleich bei dem praktischen Betrieb von Reaktoren die zulässigen Reaktivitätsänderungen noch erheblich unter der soeben angenommenen Größe liegen sollten. Für solche kleinen ϱ-Werte erhalten wir Werte von T, die so groß sind, daß das erste Glied der Gleichung (7.4) gegenüber dem zweiten vernachlässigt werden kann. Unter diesen Umständen können wir für die Periode den Ausdruck

$$T \simeq \frac{\beta - \varrho}{\lambda \varrho} \tag{7.5}$$

setzen, der von der Lebensdauer l der Neutronen unabhängig ist. Diese Formel gilt angenähert für Werte von ϱ, die erheblich unterhalb von β bleiben, und gleichzeitig für Reaktoren mit beliebiger Neutronenenergie, da der Anteil der verzögerten

Neutronen nur von der Art des Spaltmaterials, nicht dagegen von der Energie der Neutronen abhängig ist. Für Reaktivitätsänderungen, welche die Größe β überschreiten, gilt

$$T \cong \frac{l}{\varrho}, \tag{7.6}$$

d.h., man kann in diesem Fall ungefähr so rechnen, als würden alle Neutronen ohne Verzögerung ausgelöst. Einen Reaktor, für den $k_{eff}(1 - \beta) = 1$ ist, nennt man einen *promptkritischen* Reaktor. Als Betriebsregel gilt also, daß der Reaktor unterhalb des promptkritischen Zustandes gehalten werden muß. In der Tabelle 3 ist die Reaktorperiode für verschiedene Werte der Reaktivität ϱ und der Neutronenlebensdauer l angegeben.

Tabelle 3. Reaktorperioden

Reaktivität ϱ	Lebensdauer l [sec]		
	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
	Reaktor-Periode T [sec]		
0,001	60	60	60
0,003	10	10	10
0,005	2,5	2,5	2,5
0,010	0,3	0,04	0,0003

b) Temperatureffekte

Die Änderung der Reaktivität eines Reaktors mit der Temperatur läßt sich nicht generell, sondern nur für jede spezielle Konstruktion im einzelnen untersuchen, da es eine größere Anzahl temperaturabhängiger Größen gibt, deren Zusammenwirken je nach dem individuellen Aufbau des Systems *Temperaturkoeffizienten der Reaktivität* verschiedener Vorzeichen ergeben kann. Grundsätzlich können sich lokale Temperaturänderungen anders auf die Reaktivität auswirken als eine über den ganzen Reaktor gleichmäßig stattfindende Temperaturänderung. Bei der Reaktorkonstruktion wird von vornherein sehr großer Wert darauf gelegt, einen möglichst großen negativen Temperaturkoeffizienten von ϱ zu erhalten, da in diesem Falle eine Selbstregulierung des Reaktors einsetzt; d.h., bei zufälliger Leistungserhöhung wirkt die Erwärmung im gleichen Sinne wie das Einführen eines Regulierstabes. Im folgenden seien als Beispiel für die Temperatureffekte nur drei Sonderfälle behandelt.

Zunächst sei nur die *Erhöhung der mittleren Neutronenenergie mit der Temperatur* berücksichtigt, indem die Abhängigkeit der Wirkungsquerschnitte von der Energie in Rechnung gesetzt wird. Während der Streuquerschnitt praktisch als konstant angesetzt werden kann, können die meisten Absorptionsquerschnitte als nach dem $1/v$-Gesetz veränderlich angenommen werden, d.h. also proportional $T^{-1/2}$. Dies bedingt, daß die Diffusionslänge L temperaturabhängig wird, so daß sich für den Temperaturkoeffizienten von ϱ

$$\left(\frac{\partial \varrho}{\partial T}\right)_d = -\frac{\varkappa^2 L^2}{2 T k} \tag{7.7}$$

ergibt. Durch den Index d soll angedeutet sein, daß die Dichteänderungen bei dieser Betrachtung nicht berücksichtigt wurden. Der Temperaturkoeffizient ist also negativ. Einen weiteren Beitrag zum Temperatureffekt durch kernphysikalische Daten liefert die Verbreiterung der Resonanzlinien durch den *Doppler-Effekt*, die bei zum Teil gegenläufigen Einflüssen insgesamt eine Verminderung der Größe p verursacht.

Die *Dichteänderung* der verschiedenen Reaktormaterialien macht sich zunächst in einer Änderung der Diffusionslänge und der Bremslänge bemerkbar, die ebenfalls einen negativen Temperaturkoeffizienten ergeben. Ohne Berücksichtigung der Änderungen des geometrischen Parameters $\varkappa_1^2$ durch die thermische Ausdehnung und der Querschnittsdaten ergibt sich auf Grund dieses Ausdehnungseffektes

$$\left(\frac{\partial \varrho}{\partial T}\right)_{\varkappa_1^2,\sigma} = -\frac{6\alpha(k-1)}{k}, \tag{7.8}$$

wobei α den linearen Ausdehnungskoeffizienten bedeutet. Zu diesem Effekt kommen jedoch noch wesentliche Beiträge hinzu, wenn man den Unterschied der Ausdehnungskoeffizienten der Materialien in einer Elementarzelle berücksichtigt, die zu einer Änderung der Größe f führen. Hierbei kann f sowohl vergrößert als auch verkleinert werden. Besonders vielseitig sind die Erscheinungen, wenn es sich um einen wassergekühlten Uran-Graphit-Reaktor handelt. Ist das Verhältnis der Mengen von Graphit zu Wasser groß, so wirkt das Wasser überwiegend absorbierend, und eine Temperaturerhöhung vergrößert die Reaktivität, so daß die Gefahr des „Durchgehens" des Reaktors bei unvorhergesehenen Störungen auftritt. Ist dagegen das Wasser vorwiegend als Moderator wirksam, so tritt ein negativer Temperatureffekt auf, und der Reaktor wird ***selbststabilisierend***. Dieses Verhalten zeigen alle Reaktoren mit angereichertem Uran und teilweiser oder vollständiger Wassermoderierung.

Die Ausdehnung des gesamten Reaktors wirkt sich in einer Verkleinerung des geometrischen Parameters $\varkappa_1^2$ aus und bringt einen positiven Temperaturkoeffizienten von der Größe

$$\left(\frac{\partial \varrho}{\partial T}\right)_{\sigma} = \frac{2\alpha(k-1)}{k}. \tag{7.9}$$

In der Praxis läßt sich bei der Reaktorkonstruktion stets ein Weg finden, um unter Berücksichtigung sämtlicher Teileffekte einen negativen Temperaturkoeffizienten zu erzielen. Anhand der Formeln für die verschiedenen Anteile des Effektes ist verständlich, daß Reaktoren mit relativ kleinem Multiplikationsfaktor k auch relativ kleine Temperatureffekte haben. So ist z.B. bei einem Uran-Graphit-Reaktor ein Wert von $-1{,}5 \cdot 10^{-5}$ pro °C festgestellt worden. Demgegenüber können bei wassermoderierten Reaktoren mit angereichertem Uran etwa 20mal größere Werte des negativen Temperaturkoeffizienten erzielt werden.

c) Vergiftung und Verschlackung

Unter den Spaltprodukten sind es insbesondere die Elemente Xe^{135} und Sm^{149}, die einen großen Einfangquerschnitt für thermische Neutronen haben (Xe: $3{,}5 \cdot 10^6$ barn; Sm: $3{,}5 \cdot 10^4$ barn) und damit eine erhebliche Verminderung des Faktors f bewirken können. Xe^{135} bildet sich sowohl als unmittelbares Spaltprodukt mit einer Ausbeute

von 0,3% als auch als Folgeprodukt beim Zerfall von J^{135}, das aus dem Spaltprodukt Tellur mit einer Halbwertszeit $T_{1/2} = 2$ min und einer Ausbeute von 5,6% entsteht. Für die sog. *Xenon-Vergiftung* ist in erster Linie dieser Prozeß maßgebend. Sowohl J^{135} als auch Xe^{135} verschwinden durch natürlichen Zerfall und durch Einfang von Neutronen (*Ausbrennen*). Da das Jod eine Halbwertszeit von 6,7 h hat, das Xenon eine von 9,2 h, stellt sich nach entsprechend langer Betriebszeit des Reaktors eine Gleichgewichtskonzentration dieser Elemente ein, deren Größe von der Intensität des Neutronenflusses im Reaktor bestimmt ist. Schaltet man die Kettenreaktion aus, so wächst die Xenon-Konzentration zunächst weiter an, da die Nachbildung durch den Jodzerfall gegenüber der Abnahme des Xenon durch seinen eigenen Zerfall überwiegt. Nach etwa 10h erreicht die Xenon-Konzentration ein Maximum und die Reaktivität des Systems ein Minimum. Dieses Minimum nennt man die *Jodmulde* (vgl. Abb. 8).

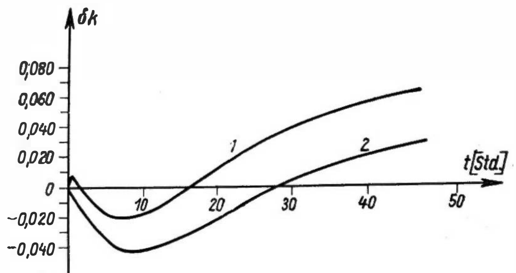


Abb. 8. Änderung der Reaktivität eines Reaktors nach dem Abschalten (1 Gang der Reaktivität auf Grund der Bildung von Xenon aus Jod; 2 das gleiche, jedoch mit Berücksichtigung des Temperatureffektes)

Auf Grund des einfachen Zusammenhangs zwischen k_{eff} und f ergibt sich auch eine einfache Formel für die Reaktivitätsänderung ϱ' infolge der Vergiftung. Drücken wir das Maß der Vergiftung durch den Faktor P aus, den wir durch

$$P = \frac{\Sigma_P}{\Sigma_u} \tag{7.10}$$

definieren, wo Σ_P der makroskopische Querschnitt der „Gifte" ist, so ergibt sich wenn wir mit k'_{eff} den Multiplikationsfaktor mit Vergiftung bezeichnen,

$$\varrho' = \frac{k'_{\text{eff}} - k_{\text{eff}}}{k'_{\text{eff}}} = \frac{f' - f}{f'} = -Pf. \tag{7.11}$$

Auf die verhältnismäßig einfachen Berechnungen von P sei hier nicht näher eingegangen, sondern es seien nur die Ergebnisse für verschiedene Werte des Flusses Φ bei der Xenonvergiftung im Gleichgewichtszustand angegeben (s. Tabelle 4).

Tabelle 4.
Gleichgewichtswerte von P bei Xenonvergiftung während des Betriebes

Fluß Φ [n/cm²sec]	10^{12}	10^{13}	10^{14}	10^{15}
Vergiftung P	0,007	0,030	0,046	0,048

Entsprechend ergibt sich die für die Xenon-Vergiftung benötigte *Reservereaktivität* zu $\sim$ 0,7% für einen Fluß von 10^{12} n/cm² sec und ein maximaler Grenzwert von 5% für sehr große Werte des Flusses (über 10^{15} n/cm² sec).

Die Reaktivitätsänderungen nach dem Abschalten können diese Werte noch um ein vielfaches überschreiten. Für einen Fluß von $2 \cdot 10^{14}$ n/cm² sec ist das Vergiftungsmaximum 0,51. Es erscheint bei so großen Werten des Flusses bereits fraglich, ob die Reaktivitätsreserven des Reaktors ausreichen, um die Wiederinbetriebsetzung nach dieser kritischen Zeit zu ermöglichen.

Neben dem Xenon ist das für die Vergiftung wichtigste Spaltprodukt das Sm^{149}, welches als Endprodukt der Zerfallsreihe Neodym 149 – Promethium 149 auftritt. Zum Unterschied von Xe^{139} ist Sm^{149} stabil. Es verschwindet also nur durch Neutroneneinfang. Aus diesem Grunde ist seine Gleichgewichtskonzentration während des Betriebes unabhängig von der Größe des Neutronenflusses. Der maximale Reaktivitätsverlust beträgt in diesem Falle 0,012.

Nach dem Abschalten geht die Sm-Konzentration nicht durch ein Maximum, sondern strebt einem asymptotischen Endwert zu, dessen Größe vom vorhergegangenen Neutronenfluß abhängt. Bei einem Fluß von $2 \cdot 10^{14}$ n/cm² sec ist $P = 0{,}042$. Das Problem der Samariumvergiftung ist also im Vergleich zu dem der Xenonvergiftung nicht bedeutend.

Für längere Betriebszeiten eines Reaktors müssen Reaktivitätsreserven für *Verschlackung*, d.h. für die Gesamtheit der übrigen Spaltprodukte, und für *Abbrand*, d.h. die Verminderung des Multiplikationsfaktors k, auf Grund der sinkenden Konzentration des Spaltmaterials in Rechnung gesetzt werden. Die Summe aller dieser Reaktivitätsreserven muß durch Regulierstäbe zu Anfang des Betriebes kompensiert werden, so daß ihre Zahl und Größe sich aus der vorhergesehenen Betriebsdauer des Reaktors berechnen läßt. In Tabelle 5 sind die Reaktivitätsreserven des ersten sowjetischen Kraftwerkreaktors für die verschiedenen Effekte angegeben. Dieser Reaktor ist für eine Betriebsdauer von 2,5 Monaten ausgelegt.

Tabelle 5. Reaktivitätsreserven des ersten sowjetischen Kraftwerkreaktors

	δk_{eff}
Gesamtreserve	0,136
Reserve für Temperatureffekt	0,029
Reserve für Vergiftung	0,039
Reserve für Abbrand und Schlacke	0,068
Kompensationsfähigkeit eines Stabes im äußeren Bereich	0,007
Kompensationsfähigkeit der zwei Sicherheitsstäbe	0,02

§ 8. Ausnutzung des spaltbaren Materials Konversionsfaktor und Brutvorgang

Bei den bisherigen Betrachtungen der Kettenreaktion in einem Uran-Reaktor spielte die Spaltung des U^{238} für die Energiebilanz nur eine sehr geringe Rolle, da es nur mit sehr geringer Wahrscheinlichkeit durch schnelle Neutronen gespalten wird.

Mit zunehmender Betriebsdauer ändern sich die Verhältnisse jedoch insofern, als das aus U^{238} gebildete Pu ^{239} in wachsendem Maße durch thermische Spaltung an der Energieabgabe beteiligt ist und somit mittelbar eine erhöhte Ausnutzung des U^{238} eintritt. Die Ökonomie eines Kernreaktors ist daher wesentlich davon abhängig, welche Ausbeute der Pu-Bildung erreicht wird. Das Pu kann dabei auf zweierlei Weise ausgenutzt werden: zunächst, wie bereits erwähnt, als Ersatz des U^{235} während des ,,Abbrandvorganges'' selbst, wobei unter Umständen nur eine periodische Abtrennung der Spaltprodukte erfolgen muß, oder als neu zu gewinnendes Spaltmaterial anstelle von hoch angereichertem U^{235} für den Betrieb von anderen Reaktoren, wozu es durch chemische Aufbereitung vom Uran und den Spaltprodukten abgetrennt wird.

Die Ausbeute der Pu-Erzeugung bei einem Kettenreaktor wird durch den *Konversionsfaktor* K_0 beschrieben, der die Zahl der gebildeten Pu-Atome pro verbrauchtes U^{235}-Atom angibt. Bei dieser Betrachtung wird davon abgesehen, daß das Pu^{239} erst über U^{239} und Np^{239} durch radioaktiven Zerfall entsteht, da die Halbwertszeiten dieser Elemente als kurz gegenüber der Betriebsdauer des Reaktors angenommen werden können. Die genannte Definition gilt jedoch nur, wenn kein Pu durch thermische Spaltung verschwindet, also zu Beginn des Betriebes eines Uran-Reaktors. Finden auch Spaltungen von Pu statt, so bezieht sich der Konversionsfaktor auf die Gesamtzahl der verbrauchten U^{235} und Pu^{239}-Atome. In einem Reaktor, in welchem nur Pu gespalten wird, spricht man anstatt vom Konversionsfaktor vom *Brutfaktor*, insbesondere dann, wenn sein Wert über Eins ist. Der Konversionsfaktor ist also nicht nur für verschiedene Reaktortypen verschieden, sondern er verändert sich auch im Laufe des Betriebes eines Reaktors, wodurch die Berechnung der Ausnutzung eines ,,Kernbrennstoffes'' in einem Reaktor sehr kompliziert wird.

In dem Falle, wo nur U^{235} gespalten wird, läßt sich eine einfache Formel für den Konversionsfaktor angeben. Der Faktor K_0 besteht hier aus zwei Anteilen, die den thermischen und den Resonanzeinfang von Neutronen berücksichtigen. Der thermische Anteil ist gleich dem Verhältnis der makroskopischen Einfangquerschnitte Σ_8 des U^{238} und Σ_5 des U^{235}. Die Zahl der pro verbrauchtes U^{235}-Atom eingefangenen Resonanzneutronen ist sowohl proportional $\eta_5 \varepsilon$, der Zahl der pro Einfang im U^{235} entstandenen Spaltneutronen, als auch $1 - p$, der Resonanzeinfangwahrscheinlichkeit. Die Größe η_5 ist hier zum Unterschied zu der früher benutzten Größe η gegeben durch

$$\eta_5 = \nu_5 \frac{(\sigma_f)_5}{(\sigma_a)_5}. \tag{8.1}$$

Außerdem vermindert sich die Zahl der Resonanzeinfänge um den Faktor $e^{-\varkappa^2 \tau}$, die Wahrscheinlichkeit für überthermische Neutronen, nicht aus dem System zu entweichen. Damit gilt für den Konversionsfaktor

$$K_0 = \frac{\Sigma_8}{\Sigma_5} + \eta_5 \varepsilon (1 - p) e^{-\varkappa^2 \tau}. \tag{8.2}$$

Der thermische Anteil beträgt für natürliches Uran 0,57. Er hängt wesentlich von der Isotopenzusammensetzung ab. Führt man den *Anreicherungsfaktor* F als das Häufig-

keitsverhältnis der Isotope N_5 und N_8, bezogen auf das im natürlichen Uran ein, so ergibt sich für diesen Anteil $0{,}57/F$. Da η_5 gleich 2,08 ist, wird der Ausdruck für K_0 gleich

$$K_0 = \frac{0{,}57}{F} + 2{,}08\,\varepsilon(1-p)\,e^{-\varkappa^2\tau}. \tag{8.3}$$

Für einen sehr guten Uran-Graphit-Reaktor mit natürlichem Uran kann K_0 maximal den Wert 0,85 erreichen [C 56-1]. Ein normaler Schwerwasserreaktor wird ein geringeres K_0 haben, da die Resonanzeinfangwahrscheinlichkeit $(1-p)$ bei ihm geringer ist. Mit zunehmender Anreicherung fällt K_0 ab, hauptsächlich wegen der Verringerung des thermischen Einfangs, aber auch wegen der Verkleinerung des Resonanzeinfangs $(1-p)$ und der Zunahme des Entweichens von Neutronen aus dem Reaktor (Anwachsen von $\varkappa^2$). So hat der erste sowjetische Kraftwerkreaktor, ein Graphitreaktor mit bis auf 5% angereichertem Uran ($F = 7{,}4$), nur $K_0 = 0{,}32$. Dieser Reaktor ist also sehr wenig zur Pu-Erzeugung geeignet und nutzt praktisch nur das U^{235} für die Spaltung aus. Dies liegt allerdings hauptsächlich daran, daß die Größe dieses Reaktors im Vergleich zu einem solchen mit natürlichem Uran sehr gering ist – seine kritische Masse beträgt nur 260 kg gegenüber etwa 25 t bei einem Reaktor mit natürlichem Uran –, so daß die verminderte Pu-Erzeugung in erster Linie eine Folge der starken Neutronenverluste aus der aktiven Zone ist.

Die Pu-Erzeugung läßt sich hierbei grundsätzlich wesentlich steigern, wenn der Reaktor von einem *Mantel* (*blanket*) aus natürlichem Uran oder U^{238} umgeben wird, in dem die aus der aktiven Zone austretenden Neutronen eingefangen und zur Pu-Erzeugung ausgenutzt werden. Die Zahl der entweichenden Neutronen ist das $(k-1)$fache der in der aktiven Zone insgesamt absorbierten. Da von diesen der Bruchteil $f\eta/\eta_5$ im U^{235} absorbiert wird, ist die Anzahl der austretenden Neutronen, bezogen auf ein verbrauchtes Atom U^{235}, gleich $(k-1)\eta_5/f\eta$. Unter Berücksichtigung dieses Anteils wird also der Ausdruck für den maximal erreichbaren Konversionsfaktor

$$K_0 = \frac{\Sigma_8}{\Sigma_5} + \eta_5\,\varepsilon(1-p)\,e^{-\varkappa^2\tau} + \frac{(k-1)\,\eta_5}{f\eta}. \tag{8.4}$$

Der genaue Verlauf von K_0 als Funktion der Anreicherung läßt sich nicht allgemein angeben, da die Bauweise des Reaktors, insbesondere der Einfluß neutronenabsorbierender Konstruktionsmaterialien auf die Größen ε, p und k wesentlich ist. Qualitativ läßt sich jedoch feststellen, daß der vorher erwähnte starke Abfall von K_0 mit zunehmender Anreicherung teilweise oder vollständig durch das hiermit verbundene Anwachsen von $k-1$ kompensiert wird.

In der Praxis versieht man nur solche Reaktoren, die $k > 2$ aufweisen, mit einem Mantel aus *konvertierbarem* Material, das man auch *Brutmaterial* nennt. Solche Reaktoren haben in der aktiven Zone einen an U^{235} oder Pu^{239} oder U^{233} hoch angereicherten Brennstoff. Konversion findet sowohl in der aktiven Zone als auch in der Mantelzone statt. In Kombination mit U^{233} als Spaltstoff dient Th^{232} als Brutstoff, und die eingangs für die Bildung von Pu^{239} aus U^{238} durchgeführten Betrachtungen sind auf die Bildung von U^{233} aus Th^{232} sinngemäß zu übertragen.

Für den Fall, daß $k > 2$ ist, wird also mehr Spaltmaterial erzeugt, als verbraucht wird. Es ist somit möglich, natürliches Uran oder Thorium fast vollständig

umzuwandeln und zur Spaltung auszunutzen, wobei nur die chemische Aufbereitung als Zwischenprozeß notwendig ist. Einen Reaktor, der diese Eigenschaften hat, nennt man einen *Brutreaktor*. Da bei reinem U^{233} die effektive Spaltneutronenzahl η für thermische Neutronen den Wert 2,33 hat, kann man den U^{233}-Th^{232}-Zyklus in einem thermischen Reaktor verwirklichen. Man wählt hierfür den homogenen Aufbau, da die eingangs erwähnten Vorteile des heterogenen bei reinem Spaltmaterial in Fortfall kommen und damit der homogene Aufbau wirtschaftlich günstiger wird.

Demgegenüber liegt die *effektive Spaltneutronenzahl* für thermische Spaltung im U^{235} (2,08) und im Pu^{239} (2,03) so wenig über Zwei, daß ein thermischer Brutreaktor mit diesen Materialien nicht möglich erscheint. Beim Übergang zu hohen Neutronenenergien – etwa oberhalb von 0,1 MeV – wird jedoch die effektive Spaltneutronenzahl sowohl für Pu als auch für U^{235} auf Grund der Abnahme des Verhältnisses von Einfangquerschnitt zu Spaltquerschnitt wesentlich größer; sie beträgt 2,7 für Pu^{239} bzw. 2,23 für U^{235}, so daß also schnelle Brutreaktoren für den Uran-Plutonium-Zyklus sehr aussichtsreich sind und bereits praktisch erprobt werden konnten.

Die technischen Probleme beim Bau von schnellen Reaktoren sind schwieriger zu lösen als bei thermischen Reaktoren, außerdem benötigt man für ihre Inbetriebsetzung eine größere Menge reinen Spaltmaterials, welches nicht leicht zu beschaffen ist. In der gegenwärtigen Entwicklungsetappe spielt daher der thermische Reaktor mit natürlichem Uran sowohl als Energiereaktor als auch als Pu-Erzeuger noch eine wichtige Rolle. Die schlechte Ausnutzung des natürlichen Urans kann allerdings nur so lange in Kauf genommen werden, wie ausreichend Vorräte davon vorhanden sind.

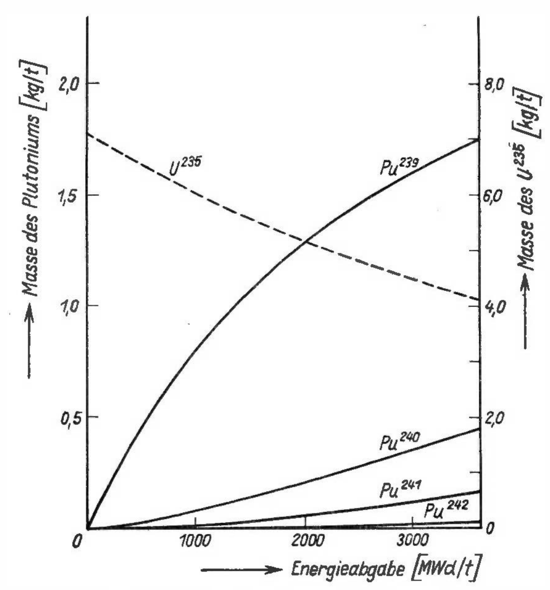


Abb. 9. Uranverbrauch und Plutoniumbildung als Funktion der Energieabgabe eines Reaktors mit natürlichem Uran

Unter der Annahme eines konstanten Konversionsfaktors K_0 kann die Veränderung der Zusammensetzung des spaltbaren Materials in der aktiven Zone eines Reaktors als Funktion der abgegebenen Energie pro Tonne eingesetzten Materials verhältnismäßig leicht berechnet werden. Das Ergebnis einer solchen Berechnung mit $K_0 = 0{,}8$ zeigt die Abb. 9.

Im Idealfall kann man ungefähr mit einer Energieabgabe von 10^6 Megawatt-Tagen pro Tonne gespaltenen Materials rechnen. Aus der Kurve ist zu entnehmen, daß nach Abgabe von 3600 MW d/t die Konzentration des U^{235} auf 0,41% gefallen ist, die Konzentration des Pu^{239} jedoch nur auf 0,175% angewachsen ist. Hiermit ist ein Reaktivitätsverlust des Reaktors von ca. 3% verbunden, so daß die Reserveaktivität aufgebraucht sein dürfte. Die gesamte Energielieferung beträgt also nur 0,36% der bei voller Ausnutzung des U^{238} möglichen. Die Spaltung des Pu liefert etwa 30% der abgegebenen Energie. Die Menge des nicht verbrauchten, angesammelten Pu^{239} beträgt hingegen 57% der Menge des verbrauchten U^{235}. Durch Verwendung des abgetrennten Pu zur Erhöhung der Spalteigenschaften eines Bruchteiles des an U^{235} verarmten Urans kann die Ausnutzung des Ausgangsmaterials noch sehr gesteigert werden. Sie dürfte aber nicht wesentlich über 1% hinaus möglich sein.

§ 9. Einige Methoden der praktischen Reaktor-Physik

a) Bestimmung einiger Ausgangsdaten für die Reaktorberechnung

Wenn auch die Prinzipien der Berechnung von Reaktoren genügend gut bekannt sind, so stellt doch die praktische Durchführung einer solchen Berechnung eine recht komplizierte Aufgabe dar. Man ist stets zur Anwendung von Näherungsmethoden gezwungen; es ist daher wichtig, die Fehlergrenzen dieser Methoden zu kennen. Da gleichzeitig die für die Rechnung benötigten physikalischen Konstanten mit gewissen Fehlern behaftet sind, sind jeder Berechnung in der Genauigkeit bestimmte Grenzen gesetzt, und es ist notwendig, vor der endgültigen Konstruktion eines Reaktors ihre Ergebnisse durch Experimente zu prüfen bzw. zu präzisieren. Um einen Reaktorentwurf grob durchzurechnen und von verschiedenen Konstruktionen die günstigste auszuwählen, genügen im allgemeinen die bereits vorliegenden experimentell gewonnenen Daten. Die Methoden, nach denen sie bestimmt wurden, sind größtenteils nicht nur für die Weiterentwicklung des Reaktorbaues, sondern auch allgemein für die experimentelle Neutronenphysik von Interesse, weshalb einige von ihnen hier kurz beschrieben werden sollen. Die meisten bedienen sich des Reaktors als Neutronenquelle.

Eine der wichtigsten Größen, auf die sich die Berechnung des Multiplikationsfaktors stützt, ist die *effektive Zahl der Spaltneutronen*, η. Einerseits kann diese Größe gemäß Gleichung (3.2) aus der Spaltneutronenzahl ν_5 und den Wirkungsquerschnitten für Spaltung und Absorption berechnet werden, wobei allerdings hohe Ansprüche an die Genauigkeit der einzelnen Größen gestellt werden müssen und außerdem der Aufwand für die Gesamtheit aller Messungen sehr beträchtlich ist. Andererseits ist es möglich, eine direkte Bestimmung der Größe η durchzuführen, die wesentlich

einfacher ist als die Bestimmung von ν_5 und ein relativ genaues Resultat liefert (s. [A 55-1]). Das Prinzip der Meßmethode beruht darauf, daß die Einbringung einer Probe spaltbaren Materials in einen in Betrieb befindlichen Reaktor eine bestimmte Reaktivitätserhöhung zur Folge hat, welche durch Kompensation mit Hilfe eines bekannten Absorbers gemessen werden kann. Der Effekt des Spaltmaterials auf die Reaktivität ist positiv, da die Vermehrung der Neutronen durch Spaltung die Verminderung durch Absorption überwiegt. Bei einem Absorber tritt ausschließlich eine Reaktivitätsverminderung ein. Die Messung wird so durchgeführt, daß gleichzeitig eine Uran-Probe und eine bestimmte Menge einer Borlösung in einen Schwerwasser-Reaktor eingeführt wird, wobei die Mengen so bemessen werden, daß die resultierende Reaktivitätsänderung Null ist. Bezeichnet man mit N_1 die Zahl der eingebrachten Atome des Spaltmaterials, mit N_B die des eingebrachten Bors und mit σ_1 bzw. σ_B die entsprechenden Absorptionsquerschnitte, so gilt

$$\eta = \beta \left(1 + \frac{\sigma_B N_B}{\sigma_1 N_1}\right); \tag{9.1}$$

β ist ein Korrekturfaktor, der der Tatsache Rechnung trägt, daß die neu entstehenden Neutronen höhere Geschwindigkeit haben als die, die absorbiert werden. Wären die entstehenden Neutronen thermisch, so wäre $\beta = 1$. Die Anordnung kann so gewählt werden, daß β sehr nahe an 1 liegt, indem die Probe und die Borlösung in einer sog. *thermischen Grube* angeordnet werden. Eine solche entsteht dadurch, daß in der Mitte des Reaktors eine Anzahl von Uranstäben entfernt wird, wodurch eine Zone entsteht, in welcher ein praktisch rein thermischer Fluß vorhanden ist. Die entstehenden Neutronen werden dann fast vollständig auf thermische Energien abgebremst, bevor sie in die aktive Zone eintreten. Trotzdem darf β nicht gleich 1 gesetzt, sondern muß theoretisch ermittelt werden, wobei Diffusionslänge, Bremslänge, geometrischer Parameter $\varkappa^2$ und der Gitterabstand des Reaktors in die Theorie eingehen – alles Daten, die für den benutzten Reaktor als bekannt vorausgesetzt werden können. Im übrigen braucht man nur noch das Verhältnis von σ_B zu σ_1 zu kennen, deren Größen aus anderen Versuchen entnommen werden können (vgl. Bd. II, S. 251). Der benutzte Schwerwasser-Reaktor ist mit einem Präzisionsregulierstab ausgerüstet, welcher gestattet, den Einfluß von 10^{-4} g Bor auf die Reaktivität noch zu kompensieren. Der wahrscheinliche Fehler an η beträgt bei dieser Methode nicht mehr als 1,5%.

Für die Berechnung des Einflusses der überthermischen Spaltungen in einem Reaktor muß man die Abhängigkeit der Zahl η von der Neutronenenergie kennen. Zur Untersuchung dieser Abhängigkeit ist die beschriebene Methode nicht geeignet. Hierfür ist ein komplizierteres experimentelles Verfahren notwendig, das aber nur als Relativmessung ausgeführt zu werden braucht, wenn man η für thermische Neutronen als bekannt einsetzt, was eine wesentliche Vereinfachung bedeutet [S 55-1]. Man verwendet hierbei Neutronen verschiedener definierter Energien aus dem Kanal eines Reaktors, die durch Filter aus einem bestimmten Energiebereich ausgesondert sind.

Die zu untersuchende Spaltmaterialprobe befindet sich in einem Hohlraum eines etwa 8 m^3 großen Graphitprismas, in den eine größere Anzahl von Borzählern als

Neutronendetektoren eingebaut sind. Mit ihnen mißt man den Einfluß der eingebrachten Probe auf den Neutronenfluß im Prisma, und zwar auf zweierlei Weise: einmal den totalen Einfluß, nämlich den der Absorption von Neutronen der einfallenden Energie und der Emission von Spaltneutronen zusammen durch Einbringen der reinen Probe in den Hohlraum des Prismas, ein anderes Mal den Einfluß der Spaltneutronen allein durch Einbringen der Probe in ein vorher in das Prisma eingebautes Bor-Paraffinfilter, welches den Effekt der Neutronen des einfallenden Strahles abschirmt. Aus diesen beiden Messungen kann man im Prinzip bereits η bis auf einen Proportionalitätsfaktor bestimmen; es ist jedoch noch zu beachten, daß die Anordnung verschiedene Empfindlichkeiten für die Spaltneutronen bei der Messung mit und ohne Filter hat, was bei der Auswertung der beiden Messungen berücksichtigt werden muß. Dies geschieht durch Untersuchung des Effektes einer Spaltneutronenquelle mit und ohne dieses Filter, die durch thermische Neutronen aus dem Reaktor bestrahlt wird, wobei die Wirkung der thermischen Neutronen auf die Zähler durch eine Cadmiumhülle abgeschirmt wird. Die weiteren Feinheiten des Experimentes, wie Berücksichtigung der Schwankung der Intensität des Strahles und der Energieabhängigkeit der Anzeige der absorbierten Neutronen, erfordern noch erheblichen experimentellen Aufwand [S 55-1].

Zur Bestimmung der Neutronenzahl ν pro Elementarakt der Spaltung bedient man sich einer Anordnung, die aus einer sog. *Spaltkammer* und einer Reihe von um sie herum in Paraffin eingebetteten BF_3-Zählern besteht. Die Spaltkammer ist eine Ionisationskammer, in der ein Stück Spaltmaterial angebracht ist, so daß direkt die einzelnen Spaltimpulse registriert werden, wenn die Probe von einem Neutronenstrahl aus dem Reaktor getroffen wird. Die primären Neutronen werden durch eine Cd-Folie von den Zählern abgehalten. Die Spaltneutronen treten in das Paraffin ein, werden gebremst und als langsame Neutronen von den Zählern teilweise registriert. Diese Zähler werden mit einer bekannten Spaltneutronenquelle geeicht. Hierfür wird natürliches Uran genommen, für das die Neutronenemission auf Grund der spontanen Spaltung bekannt ist $((1{,}59 \pm 0{,}009 \cdot 10^{-2})$ n/g sec).

Die experimentelle Bestimmung des *Vervielfachungsfaktors durch schnelle Spaltung*, ε, läßt sich auf die Messung des Verhältnisses der Zahlen der gespaltenen U^{238}-Kerne, N_8, und der U^{235}-Kerne, N_5, zurückführen, wenn die Zahl der Spaltneutronen ν_8 bzw. ν_5 und Einfangquerschnitt σ_a sowie Spaltquerschnitt σ_f für U^{238} bekannt sind. ε bestimmt sich dann nach der Gleichung

$$(\varepsilon - 1) N_5 \nu_5 = N_8 \nu_8 - N_8 \frac{\sigma_a}{\sigma_f} \tag{9.2}$$

oder

$$\varepsilon = 1 + \frac{N_8}{N_5} \frac{\nu_8 - \frac{\sigma_a}{\sigma_f}}{\nu_5} \,. \tag{9.3}$$

Auf der linken Seite von (9.2) steht der Überschuß an Spaltneutronen über die durch N_5 erzeugten, auf der rechten Seite die durch die N_8 erzeugten, vermindert um die pro Spaltakt absorbierten. Um das Verhältnis N_8/N_5 zu bestimmen, legt man in einen Uranstab des zu untersuchenden Reaktormodelles, welches in die aktive Zone eines großen Uran-Graphit-Reaktors eingesetzt wird, Folien aus U^{238} (an U^{235} stark

verarmtes Material) und natürliches Uran ein. Nach der Bestrahlung mißt man die Aktivität der Spaltprodukte entweder durch direkte Zählung oder durch Messung der Aktivität von Papierscheiben, in welchen die Spaltprodukte aufgefangen wurden, indem sie in unmittelbarem Kontakt mit den Folien während der Bestrahlung waren [S 55-2].

Die *Resonanzeinfangwahrscheinlichkeit* $1 - p$ kann auf verschiedenen Wegen experimentell ermittelt werden. Eine Methode [J 55-1] beruht auf der Bestimmung der β-Aktivität des durch den Resonanzeinfang aus U^{238} gebildeten U^{239}, die eine Halbwertszeit von 23,5 min hat. In einen Uranstab wird wieder eine Probescheibe Uran eingelegt, wobei einmal die Gesamtaktivierung durch Resonanzneutronen und thermische Neutronen und einmal die durch Resonanzneutronen allein bei Abschirmung durch ein Cadmiumblech gemessen wird. Aus dem Verhältnis der Aktivierung durch die Resonanzneutronen und die thermischen Neutronen kann auf einfache Weise die Einfangwahrscheinlichkeit $1 - p$ ermittelt werden. Auf diese Weise konnten die Konstanten der Formeln (3.12) und (3.13) bestimmt werden, ebenso die Temperaturabhängigkeit der Größe p.

Eine andere Methode (s. [B 55-1]) der Bestimmung von p besteht in der direkten Messung des Verhältnisses der Neutronendichten in zwei ähnlichen Systemen, von denen nur das eine Resonanzeinfang hat. Solche ähnlichen Systeme kann man herstellen, indem man die Uranstäbe einer bestimmten zu untersuchenden Anordnung durch Stäbe aus Wismut ersetzt. Dieses hat einen sehr kleinen Einfangquerschnitt und verhält sich praktisch wie Uran, das keinen Resonanzeinfang bewirkt. Um die Neutronenmultiplikation zu vermeiden, werden die Uranstäbe mit Cadmiumhüllen versehen. Die Messungen der Neutronendichte, die durch eine Quelle erzeugt wird, werden unter genau gleichen Bedingungen, d. h. in dem gleichen Gefäß mit der gleichen Anordnung von Quelle und Ionisationskammer, durchgeführt. Die Resonanzentkommwahrscheinlichkeit p ist dann gleich dem Verhältnis der Anzeigen der Ionisationskammer in beiden Experimenten.

b) Die Methode des „unterkritischen Prismas"

Der Aufbau der aktiven Zone ist bei technischen Reaktorkonstruktionen, insbesondere bei Energiereaktoren, im allgemeinen bereits so kompliziert, daß bei der Berechnung des Multiplikationsfaktors k und damit auch des Parameters $\varkappa^2$, der die kritische Größe bestimmt, größere Unsicherheiten auftreten können, als es die technischen Bedingungen der Konstruktion zulassen. Es ist deshalb üblich, die Größe $\varkappa^2$ vor endgültiger Festlegung der Reaktorkonstruktion experimentell zu bestimmen, was mit Hilfe des sog. *Exponentialversuches* geschehen kann. Die direkte Messung von $\varkappa^2$ ist praktisch gleichbedeutend mit der Ermittlung von k, da die Größen L^2 und τ als hinreichend genau bekannt vorausgesetzt werden können, so daß k aus der kritischen Gleichung (4.10) berechnet werden kann. Über die Bestimmung von L^2 und τ für reine Moderatormaterialien wurde bereits im Bd. II berichtet (S. 767). Mit Hilfe der bekannten Absorptions- und Streuquerschnitte der in der Elementarzelle enthaltenen Konstruktionsmaterialien und Kühlmittel lassen sich die Mittelwerte

dieser Größen für den realen Aufbau unter Benutzung der Formel (149.34) bzw. (149.44) aus Bd. II berechnen.

Für den Exponentialversuch bedient man sich eines sog. *unterkritischen Prismas*. Dieses stellt einen Versuchsaufbau dar, welcher in allen Einzelheiten der Struktur und Zusammensetzung dem zu bauenden Reaktor gleicht, dessen lineare Dimensionen jedoch ungefähr $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{4}$ der kritischen Dimensionen betragen [G 55-2]. Für ein solches System gelten natürlich ebenfalls die Gleichungen der Theorie des Neutronenalters unter den gleichen Voraussetzungen wie für den kritischen Reaktor, doch existiert für die Randbedingungen $\Phi = 0$ (außer der trivialen Lösung $\Phi = 0$) keine Lösung der Gleichung für den thermischen Fluß,

$$\Delta \Phi + \varkappa^2 \Phi = 0, \tag{9.4}$$

eben weil eine selbständige Kettenreaktion nicht möglich ist. Für andere Randbedingungen, nämlich solche, die eine Neutronenzufuhr von außen bedeuten, existiert jedoch stets eine Lösung von (9.4), die eine unselbständige Kettenreaktion beschreibt. Eine solche Lösung kann man z. B. dadurch realisieren, daß man eine Fläche des Prismas an einen speziellen Versuchskanal eines Forschungsreaktors anschließt oder indem man eine Neutronenquelle in das Prisma einbaut. Allerdings gilt in diesem Falle die Gleichung (9.4) nur in größerer Entfernung von der Quelle, da bei ihrer Ableitung (vgl. (4.4) und (4.6)) als einzige Neutronenquelle Spaltneutronen aus dem System selbst vorausgesetzt wurden. Die mathematische Analyse der Lösung von (9.4) zeigt, daß in genügender Entfernung von den Grenzflächen des Prismas der Neutronenfluß in der senkrecht zur Quellebene liegenden Richtung, die hier als z-Richtung gewählt sei, nach einem Exponentialgesetz verläuft, nämlich

$$\Phi(z) = C e^{-\gamma z}. \tag{9.5}$$

Diese Tatsache hat dem Experiment den Namen gegeben. Sind die Dimensionen des Prismas einschließlich der Extrapolationslänge l in den beiden anderen Richtungen a bzw. b, so gilt für γ

$$\gamma^2 = \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 + \left(\frac{\pi}{b}\right)^2 - \varkappa^2. \tag{9.6}$$

Durch Ausmessung des Neutronenflusses längs der z-Richtung mittels Sonden kann also der Parameter $\varkappa^2$ ermittelt werden.

Der Exponentialversuch, dessen Grundprinzip hier nur angegeben wurde, hat eine sehr gründliche theoretische und experimentelle Auswertung besonders bei der Entwicklung der ersten Reaktoren mit natürlichem Uran erfahren. Er stellt den wichtigsten Grundversuch der Reaktorphysik dar. Aus ihm können viele Einzelheiten des Multiplikationsvorganges studiert werden, wie Temperaturkoeffizient des Systems, Einfluß des Kühlmittels und jeder beliebigen Änderung im geometrischen Aufbau, die unter Umständen rechnerisch schwer zu erfassen sind. Darüber hinaus ist es möglich, den thermischen Ausnutzungsfaktor f gesondert zu bestimmen, so daß das Produkt $\eta \varepsilon p = k/p$ einzeln ermittelt werden kann. Da η im allgemeinen bekannt sein dürfte und ε mit genügender Genauigkeit theoretisch ermittelt werden kann, bedeutet dies, daß auch die Resonanzentkommwahrscheinlichkeit p in diesem Versuch bestimmt werden kann.

Die Methode der unabhängigen Bestimmung von f besteht in folgendem: Der thermische Ausnutzungsfaktor kann in der Form

$$f = 1 - \delta - \vartheta_0 \tag{9.7}$$

dargestellt werden, wo δ den Bruchteil der im Moderator (Graphit), ϑ_0 den der in anderen Baumaterialien, wie Hüllen, Kühlmittel usw., absorbierten Neutronen bezeichnen. Für die Größe δ gilt mit guter Annäherung, daß sie proportional der Lebensdauer der thermischen Neutronen im System ist. Mit der Lebensdauer der thermischen Neutronen hängt aber auch das Energiespektrum der Neutronen eindeutig zusammen, insofern, als das Verhältnis des thermischen Flusses zum Fluß der schnellen Neutronen bzw. zur Bremsdichte q um so größer ist, je geringer die Absorption ist. Ein Maß für das Verhältnis von thermischem und überthermischem Neutronenfluß gibt das sog. *Cadmiumverhältnis*. Diese Größe ist gleich dem Verhältnis der Aktivierungen einer Detektorfolie bei Messung ohne und mit Cd-Abschirmung. Als Detektor verwendet man zweckmäßigerweise ein Element, dessen Einfangquerschnitt nach dem $(1/v)$-Gesetz veränderlich ist, wie z.B. Na, B, Al. Durch die Cd-Abschirmung schneidet man das Spektrum bei einer Energie von 0,4 eV nach unten ab. Bezeichnen wir das Cd-Verhältnis mit R_{cd}, so ergibt sich für die Größe δ

$$\delta = x(R_{cd} - 1). \tag{9.8}$$

Der Proportionalitätsfaktor x ist gleich dem reziproken Wert von $(R_{cd} - 1)$ im reinen Graphit und kann also leicht gefunden werden. Für die Bestimmung von f nach (9.7) muß ϑ_0 rechnerisch berücksichtigt werden.

c) Experimentelle Bestimmung der kritischen Größe

Zur genauen Bestimmung der kritischen Größe eines in Betrieb zu nehmenden Reaktors bedient man sich der Messung der *effektiven Neutronenvervielfachung*.[1]) Möglichst in der Mitte des Reaktors bringt man eine Neutronenquelle an und registriert außen die Zahl der Neutronen mit einem Zähler, während man die Menge des eingesetzten spaltbaren Materials allmählich vergrößert. Der reziproke Wert der Zählgeschwindigkeit Z ist proportional $(1 - k_{eff})$ und geht also beim Erreichen der kritischen Größe $(k_{eff} = 1)$ gerade auf Null, so daß man durch Extrapolation der Kurve $1/Z$ als Funktion der eingesetzten Masse des Spaltmaterials auf den Wert Null die kritische Masse sehr genau bestimmen kann.

§ 10. Beschreibung einiger Reaktoren

Entsprechend den mannigfaltigen physikalischen und technischen Möglichkeiten zur Verwirklichung der Kettenreaktion der Kernspaltung existiert eine große Anzahl von Reaktortypen. Nach dem Verwendungszweck unterscheidet man *Forschungs-*

[1]) Bei Annäherung an die kritische Größe.

reaktoren, ***Energiereaktoren*** und ***Produktionsreaktoren***, die für die Gewinnung von Pu ^{239} bzw. U^{233} bestimmt sind. Die Grenzen zwischen den einzelnen Gruppen lassen sich allerdings nicht scharf ziehen, da fast sämtliche Reaktoren bis zu einem gewissen Grade als Forschungsreaktoren anzusprechen sind und außerdem ***Mehrzweck-Reaktoren*** entwickelt werden, z.B. solche, die sowohl der Energielieferung als auch der Spaltmaterialerzeugung dienen sollen. Die Klassifizierung nach der Energie der für die Spaltung wirksamen Neutronen wurde bereits erwähnt. Weitere wichtige Unterscheidungsmerkmale sind: Art des verwendeten spaltbaren Materials, Moderators, Kühlmittels und Geometrie des Aufbaues — homogen oder heterogen.

Die weitaus größte Zahl der bereits gebauten Reaktoren gehört zu der Gruppe der ***Forschungsreaktoren mit thermischen Neutronen***. Die geringste Größe unter ihnen besitzen homogene Reaktoren mit hochangereichertem oder reinem Spaltmaterial, das in Form eines Salzes im Wasser gelöst ist. Hierbei erreicht man kritische Massen von weniger als 1 kg bei einem Volumen der Lösung von weniger als 10 l [F 55-1]. Durch Erhöhung der Konzentration des Spaltmaterials kommt man bei diesem Typ zum überthermischen Reaktor, wobei sowohl kritische Masse als auch kritisches Volumen zunehmen.

Wegen ihrer wesentlich vielseitigeren Anwendungsmöglichkeiten für die verschiedensten Forschungszwecke bei gleichzeitig hoher Betriebssicherheit und Gefahrlosigkeit kommen zur Zeit Reaktoren von heterogenem Typ mit angereichertem Uran immer mehr zur Verbreitung. Bei ihnen erfüllt gewöhnliches Wasser eine 3fache Aufgabe – die des Moderators, des Kühlmittels und des Strahlenschutzes. In der Literatur wird dieser Typ häufig als *swimming-pool* bezeichnet. Grundsätzlich kann gewöhnliches Wasser als Moderator bereits bei sehr schwach angereichertem Uran (etwa 1% U^{235}) verwendet werden. Doch wäre der Bau eines solchen Forschungsreaktors wegen der großen kritischen Masse nicht ökonomisch. Bei einem Forschungsreaktor legt man naturgemäß Wert auf einen möglichst hohen Neutronenfluß bei geringem Verbrauch an Spaltmaterial, d.h. bei geringer Leistung. Nun besteht eine einfache Beziehung zwischen mittlerem Neutronenfluß, thermischer Leistung und Menge des Spaltmaterials in einem Reaktor, die sich aus der Gesamtzahl der Spaltakte $\Phi_m N \sigma_f$ und der pro Spaltakt entstehenden Wärme ($3{,}1 \cdot 10^{10}$ Spaltakte ergeben 1 Wsec) leicht ableiten läßt. Unter der Voraussetzung, daß nur U^{235} gespalten wird, lautet diese Beziehung

$$\Phi_m = 2{,}0 \cdot 10^{13} \frac{W}{M_5} \cdot \qquad (10.1)$$

W ist hier die Leistung in MW, M_5 die Masse des U^{235} in kg. Der mittlere Fluß ist also bei einer gegebenen Leistung um so größer, je kleiner die Menge des Spaltmaterials ist. Aus diesem Grunde verwendet man bei diesem Reaktortyp verhältnismäßig hoch angereichertes Uran, wobei der genaue Wert der Konzentration keine große Rolle mehr spielt, sofern er nur über 10% beträgt (vgl. Abb. 1). Bei Verwendung von fast reinem U^{235} ist zwar die kritische Masse minimal, doch ist man aus mechanischen Gründen der höheren Leistungsdichte wegen zur Verwendung einer U-Al-Legierung gezwungen, was bei weniger hoch angereichertem Uran nicht der Fall ist. Für die Abschätzung der Betriebsdauer bzw. des Spaltmaterialverbrauches in einem

Reaktor kann die folgende, aus der Umrechnung der mikroskopischen Daten der Kernspaltung auf technische Größen erhaltene Beziehung benutzt werden:

$$1{,}25\ \mathrm{g}\ U^{235}\text{-Verbrauch ergibt } 1\ \mathrm{MW\,d}. \qquad (10.2)$$

Hierbei werden 1,06 g gespalten und 0,19 g in das Isotop U^{236} umgewandelt.

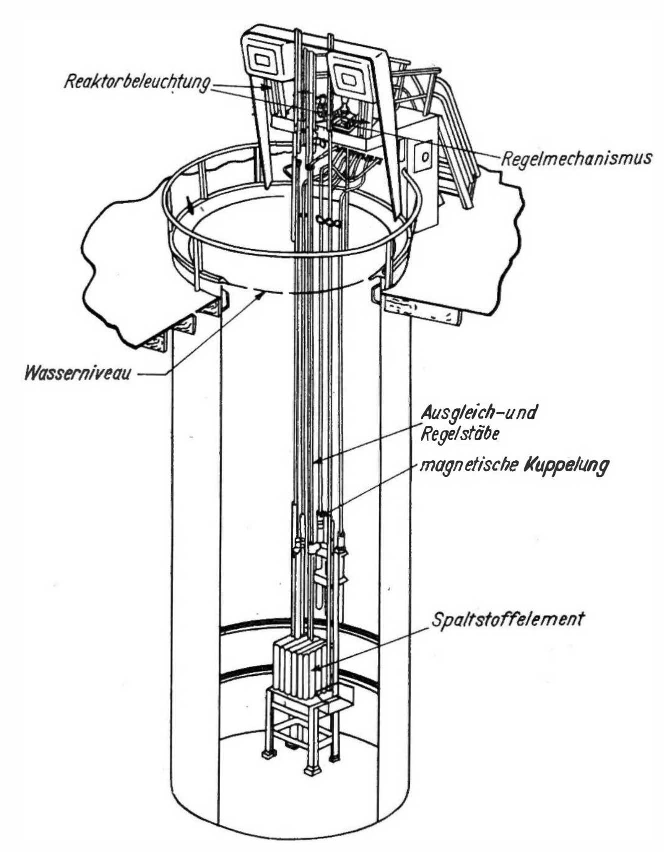


Abb. 10. Experimenteller Wasser-Wasser-Reaktor mit angereichertem Uran

Abbildung 10 zeigt einen Schnitt durch einen Forschungsreaktor des besprochenen Typs. Die aktive Zone besteht aus etwa 385 U-Stäben von 10 mm ∅ und 50 cm Länge; das Uran ist auf 10% U^{235} angereichert. Insgesamt sind etwa 3 kg U^{235} enthalten. Die Stäbe sind in Al-Hüllen eingeschlossen und zu je 16 Stück in eine Al-Kasette eingebaut. Die Regulierung auf ein bestimmtes Leistungsniveau erfolgt automatisch durch Verschieben eines *Borcarbidstabes* mittels eines Antriebmotors, der am oberen Rand des Bassins angebracht ist. Die Steuerung dieses Motors geschieht durch den Strom in Ionisationskammern, die neben der aktiven Zone angeordnet sind. Zwei weitere Motore dienen zum Antrieb der *Schutzstäbe,* die im Falle einer

plötzlichen Überschreitung der Leistungsgrenze in die aktive Zone hineinfallen und die Reaktion ausschalten. Die Kühlung des Reaktors erfolgt durch natürliche Konvektion. Durch Rohre wird eine bestimmte Wassermenge aus dem Behälter entnommen und nach Durchlaufen eines Wärmeaustauschers und eines Ionenaustauschers wieder in den Behälter zurückgeführt. Auf diese Weise wird die Kühlung verbessert und werden radioaktive Korrosionsprodukte entfernt. Außerdem vermindert sich hierdurch die Menge des sich aus dem Wasser ausscheidenden radioaktiven Stickstoffes N^{16}, der durch eine (n, p)-Reaktion aus dem Sauerstoff des Wassers entsteht und den Hauptträger der Radioaktivität des Wassers im ersten Kühlkreis eines jeden wassergekühlten Reaktors darstellt.

Der Wasserbehälter ist mit nichtrostendem Stahl ausgekleidet. Die Leistung des Reaktors kann bis auf 100 kW gebracht werden. Während des Betriebes kann man eine blaugrüne Leuchterscheinung im Wasser beobachten, die durch einen Effekt verursacht wird, der bereits früher von Čerenkov beim Durchgang schneller geladener Teilchen durch durchsichtige Medien beobachtet worden war. Der Aufbau der aktiven Zone dieses Forschungsreaktors gleicht im wesentlichen dem, welchen die UdSSR an verschiedene Staaten, darunter auch an die DDR, geliefert hat. Diese Reaktoren erlauben es auf Grund eines besonderen Kühlsystems, eine wesentlich höhere Leistung (2000 kW) einzustellen, und sind im Gegensatz zu dem hier abgebildeten einfachen Demonstrationsreaktor mit reicheren Experimentiermöglichkeiten ausgerüstet. Ein Schnitt durch diesen Reaktortyp wurde bereits in Bd. II, Abb. 306, gezeigt.

Bei einem Energiereaktor bereitet die Kühlung wesentlich größere technische Schwierigkeiten als bei einem Forschungsreaktor, da die Wärme bei möglichst hoher Temperatur abgegeben werden soll. Verwendet man Wasser als Kühlmittel, so bedeutet dies, daß es unter entsprechend hohem Druck stehen muß. Auch die Verwendung von Gasen, z. B. CO_2, als Kühlmittel erfordert die Anwendung möglichst hoher Drücke, da bei niedrigen Drücken der Leistungsbedarf für die Pumpen, welche das Gas durch den Reaktor hindurchpressen, unter Umständen ebenso groß wird, wie die durch die Reaktorwärme insgesamt erzeugbare elektrische Leistung. Flüssige Metalle, z. B. Na- oder Na-K-Legierungen, haben demgegenüber den Vorteil, daß sie bei normalem Druck durch den Reaktor fließen, bieten jedoch andere technische Schwierigkeiten, weshalb man bei den ersten Leistungsreaktoren entweder Wasser- oder Gaskühlung gewählt hat. Abbildung 11 zeigt einen Schnitt durch einen solchen wassergekühlten Leistungsreaktor, wie er in den USA (z. B. *Shippingport*) und in der UdSSR (z. B. Woronesh, aber auch AKW Rheinsberg) als industrieller Kraftwerksreaktor konstruiert wurde. Als Moderator und Kühlmittel dient auch hier gewöhnliches Wasser. Die aktive Zone, die bei dem abgebildeten Reaktor einen Durchmesser von 1,85 m und etwa die gleiche Höhe hat, ist in einem Drucktank untergebracht, welcher für einen Druck von 136 Atm berechnet ist, was einer zulässigen Austrittstemperatur des Wassers von 285 °C entspricht. Die Herstellung dieses großen Drucktankes ist das wichtigste technische Problem bei diesem Reaktortyp. Auch die gasgekühlten Reaktoren von Calder Hall (England) befinden sich in einem Drucktank, der allerdings wegen seiner bedeutenden Größe nur eine etwa 10mal geringere Druckfestigkeit hat.

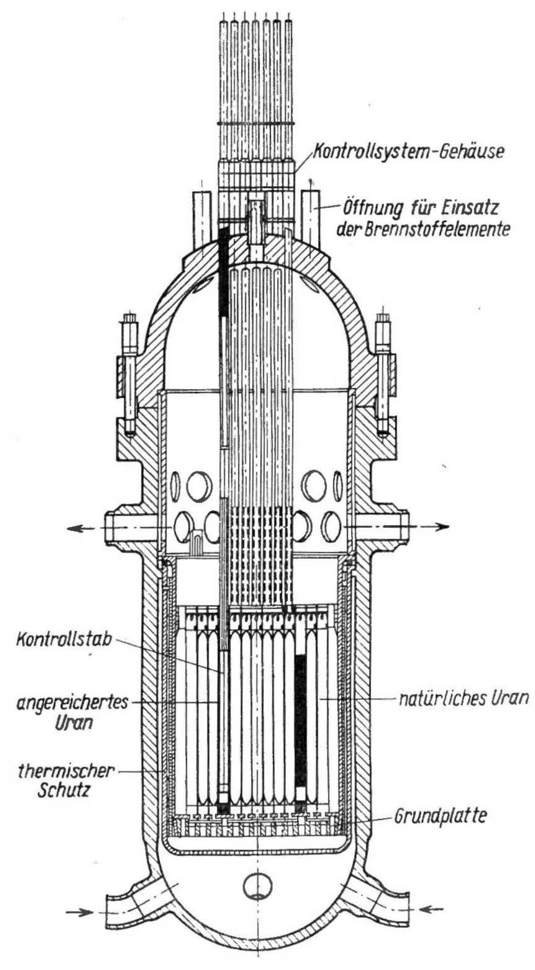


Abb. 11. Druckwasser-Kraftreaktor PWR

Beim ersten sowjetischen Kraftwerk [B 55-2] wurde eine andere Lösung gewählt. Jedes einzelne Uranelement ist von einem Kühlkanal umgeben, welcher die erforderliche Druckfestigkeit besitzt. Wenn auch diese Konstruktion bequemer erscheint als die eines großen Drucktankes, so hat sie doch den Nachteil, daß größere Mengen von Stahl in die aktive Zone eingebaut werden müssen, was zur Vergrößerung des Neutroneneinfangs, also zur Verschlechterung des Konversionseffektes und damit der Wirtschaftlichkeit, führt.

Die elektrische Leistung für Druckwasserreaktoren liegt heute schon zwischen 70 MW (Shippingport) und 210 MW (Woronesh).

Eine interessante Besonderheit des Shippingportreaktors besteht darin, daß die aktive Zone nicht einheitlich aus angereichertem Spaltmaterial aufgebaut ist, sondern aus zwei Zonen, einer mit natürlichem und einer mit angereichertem Uran. Die Stäbe aus hochangereichertem Spaltmaterial sind in einem zylindrischen Spalt innerhalb der Zone der natürlichen Uranstäbe angeordnet, unmittelbar neben ihnen befinden sich Regulierstäbe aus Hafnium. Die Menge des angereicherten Urans beträgt 52 kg, die des natürlichen 12 t, so daß die gemittelte Konzentration des U^{235} etwas über 1% beträgt. Der Bau eines entsprechenden Reaktors aus gleichartigem, auf diese Konzentration angereichertem Spaltmaterial wäre ohne weiteres möglich, auch wären die Kosten für die Anreicherung theoretisch etwa die gleichen wie in dem vorliegenden Projekt. Jedoch kann die *Zweizonenanordnung* in gewissen Fällen einen hohen Konversionsfaktor zu erzeugen gestatten und damit wirtschaftlich Vorteile gegenüber der *Einzonenanordnung* bieten. Zur Verbesserung der Neutronenökonomie wird hier Zirkon als Hüllenmaterial verwendet. Obgleich dieser Reaktor noch als thermischer Reaktor bezeichnet wird, sei darauf hingewiesen, daß bei ihm der Anteil überthermischer Neutronen an der Spaltung bereits recht beträchtlich ist, da das Mengenverhältnis von Moderator und Spaltmaterial in der aktiven Zone relativ klein ist.

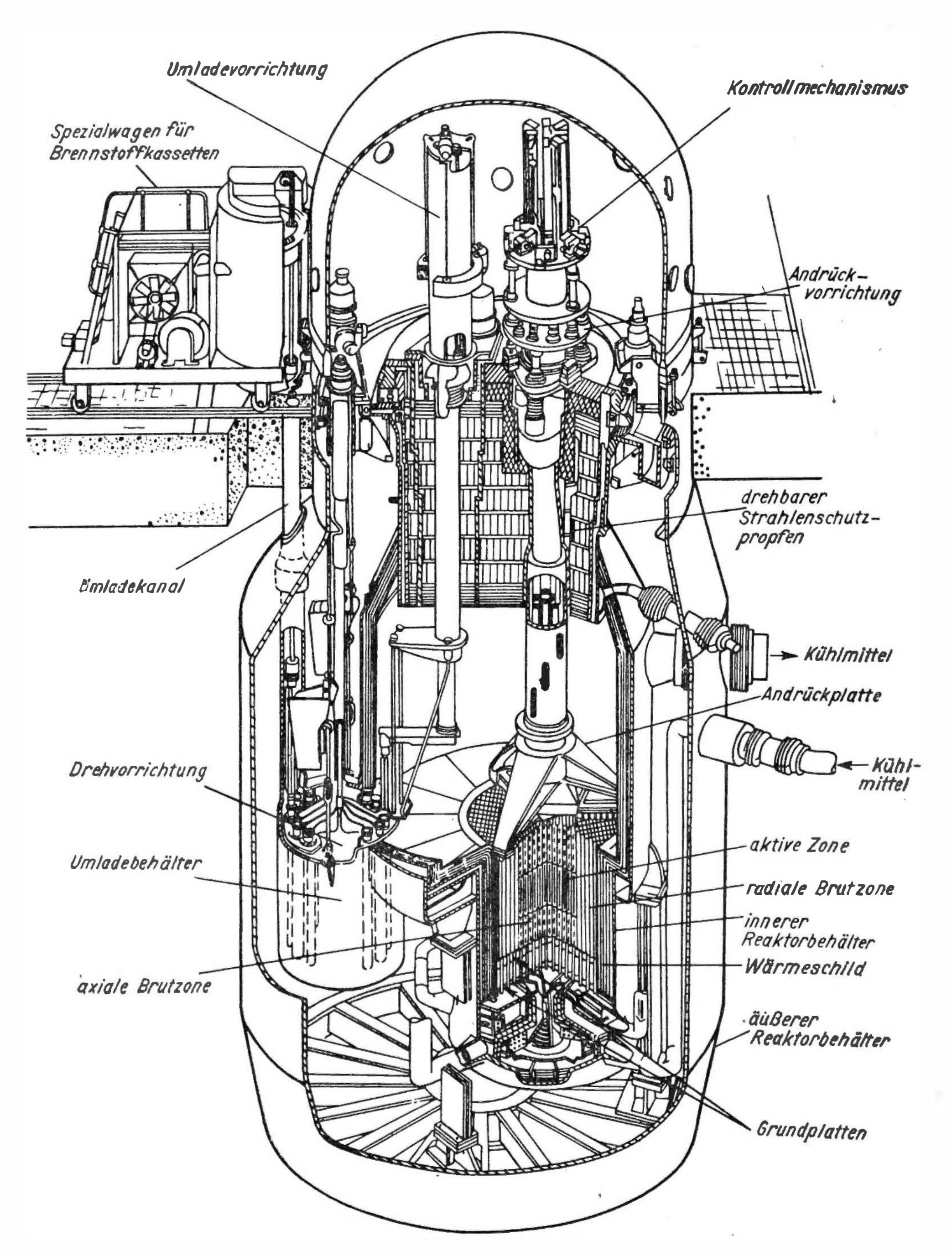


Abb. 12. Schema eines schnellen Energie-Brutreaktors (EFFBR)

Als Beispiel für einen schnellen Brutreaktor möge der *Energie-Brutreaktor EFFBR* dienen, der schnelle Brutreaktor Enrico Fermi (s. [A 58-1]). Abbildung 12 zeigt einen perspektivischen Schnitt des Reaktors. Einzelheiten der Konstruktion können der Abbildung entnommen werden. Der Reaktor hat die beachtliche elektrische Leistung von 100 MW bei einer thermischen Leistung von 300 MW. Als Spaltmaterial dient U^{235} in einem auf 28% U^{235}-Gehalt angereicherten Uran. Die kritische Masse beträgt 485 kg U^{235}, Durchmesser und Höhe der aktiven Zone betragen rund 75 cm. Sie enthält 90 Brennstoffkassetten mit 13 000 Brennstoffelementen. Fast die Hälfte des Volumens der Spaltzone und einen beträchtlichen Teil des Brutzonenvolumens nimmt das Kühlmittel ein, flüssiges Natrium, das den Reaktor von unten nach oben durchströmt und die abgeführte Wärme außerhalb des Reaktors an die weiteren Kreisläufe abgibt. Die Kassetten in der Spaltzone und in der Brutzone werden durch ein Andrücksystem und durch die Grundplattenhalterung in der vorgesehenen Lage festgehalten. Der Reaktor ist Ende 1961 angelaufen. Die bei seinem Betrieb zu erwartenden Er-

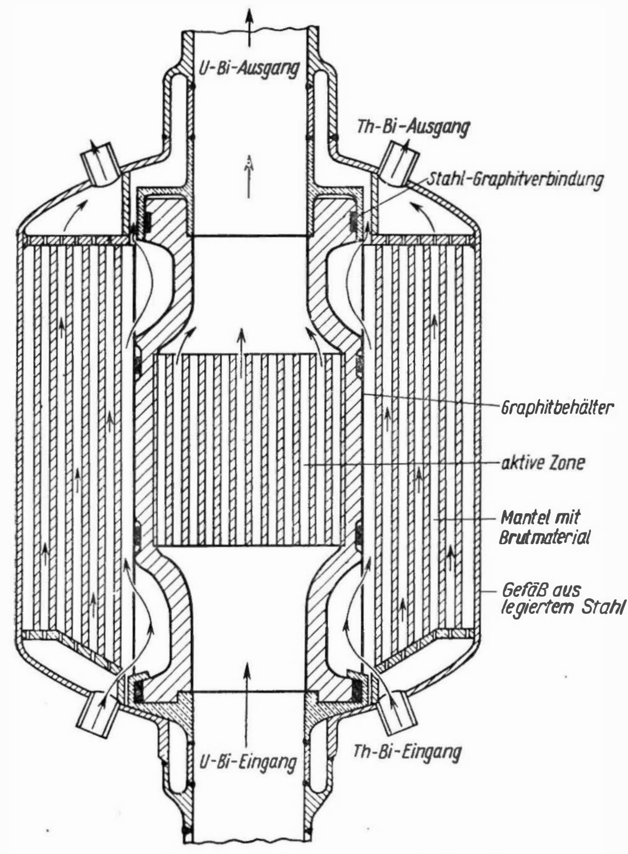


Abb. 13. Thermischer Uran-Wismut-Reaktor

fahrungen und die bei den entsprechenden Reaktoren BN-50 mit einer elektrischen Leistung von 50 MW und BN-250 mit 250 MW elektrischer Leistung, die in der Sowjetunion gebaut werden, sowie auch die des schon in Betrieb befindlichen kleineren schnellen Energie-Brutreaktors Dounreay (England) werden wertvolle Aufschlüsse über die zukünftige praktische Uranausnutzung liefern. Die erwarteten Brutgewinne (über den Ersatz des verbrauchten Spaltstoffatoms hinaus produzierte Spaltstoffatome pro verbrauchten Spaltstoffkern) liegen bei 1,12 im EFFBR mit U^{235}-Füllung und 1,6 bis 1,9 bei den BN-50 und BN-250 mit Pu^{239}-Füllung.

Ein weiteres sehr interessantes Beispiel eines durch flüssiges Metall gekühlten Reaktors stellt der *thermische Uran-Wismut-Brutreaktor* dar (vgl. [M 55-1] und Abbildung 13). Hier ist das Spaltmaterial – U^{233} – in einer Konzentration von $0{,}6 \cdot 10^{-3}$ Gewichtsteilen in dem zur Wärmeübertragung dienenden Wismut gelöst. Die Schmelze durchdringt die aktive Zone, die durch einen Graphitblock gebildet wird, dessen Durchmesser und Höhe etwa 1,25 m betragen und dessen Volumen zur Hälfte von Kanälen eingenommen wird. Für die Wärmeabfuhr bei einer Leistung von 500 MW ist eine Stromstärke der Schmelze von 164 cbm/min notwendig. Die aktive Zone wird von einem Graphitbehälter getragen, der von dem Mantel für das Brutmaterial, einer Suspension von Th_3Bi_5 in Wismut, umgeben ist. In diesem Mantelraum sind wieder Graphitstäbe untergebracht, welche zur Abbremsung überthermischer Neutronen und damit zur Verbesserung des Bruteffektes dienen. Aus Gründen der Löslichkeit ist eine Mindesttemperatur der Schmelze von 320 °C erforderlich. Als Höchsttemperatur sind 520 °C vorgesehen. Wenn auch das Prinzip dieses Reaktors sehr einfach erscheint und die Betriebsdaten außerordentlich günstig sind, so bieten doch die mit flüssigem Metall arbeitenden Reaktoren eine Anzahl ernster technischer Probleme, wie Verhütung der Durchdringung und Korrosion des Graphits, des Materialtransportes durch Lösung von Stahl und anderem Material sowie Sicherheitsprobleme, wie sie bei Wasser- und gasgekühlten Reaktoren nicht auftreten. Diese sind aus diesen Gründen in der Entwicklung bereits weiter fortgeschritten als die metallgekühlten Reaktoren, die wahrscheinlich die besten Zukunftsaussichten besitzen.

LITERATUR

[A 55-1] ALICHANOW, A. J., u.a., Proc. Int. Conf. Geneva 1955, Vol. 4, 301 (P/658)
[A 58-1] AMOROSI, A., und J. G. Yevick, Proc. 2. Int. Conf. Geneva 1958, Vol. 9, 358 (P/2427)
[B 55-1] BURGOW, N. A., Tagung d. Ak. d. W. d. UdSSR über die friedliche Ausnutzung der Atomenergie, Moskau 1955; aus dem Russ.: Berlin 1957, S. 55
[B 55-2] BLOCHINZEW, D. J., Proc. Int. Conf. Geneva 1955, Vol. 3, 35 (P/615)
[C 56-1] COCKCROFT, C., Brit. Journ. Appl. Physics, Suppl. No. 5, 1 (1956)
[F 55-1] FLJOROW, G. N., Tagung d. Ak. d. W. d. UdSSR über die friedliche Ausnutzung der Atomenergie, Moskau 1955; aus dem Russ.: Berlin 1957, S. 140
[G 55-1] GUREWITSCH, J. J., und J. Y. POMERANTSCHUK, Proc. Int. Conf. Geneva 1955, Vol. 5, 466 (P/649)
[G 55-2] GROSCHEW, L. W., u.a., Tagung d. Ak. d. W. d. UdSSR über die friedliche Ausnutzung der Atomenergie, Moskau 1955; aus dem Russ.: Berlin 1957, S. 16

[J 55-1] JEGIASAROW, M. B., u.a., Tagung d. Ak. d. W. d. UdSSR über die friedliche Ausnutzung der Atomenergie, Moskau 1955; aus dem Russ.: Berlin 1957, S. 43
[K 56-1] Курчалов, И. В., Атомная енергия, H. 3, 5 (1956)
[M 55-1] MILES and CLARKE WILLIAMS, Proc. Int. Conf. Geneva 1955, Vol. 3, 125 (P/494)
[S 55-1] SPIWAK, P. J., u.a., Proc. Int. Conf. Geneva 1955, Vol. 5, 91 (P/659)
[S 55-2] STOLJAROW, G. A., u. a., Tagung d. Ak. d. W. d. UdSSR über die friedliche Ausnutzung der Atomenergie, Moskau 1955; aus dem Russ.: Berlin 1957, S. 177
[W 58-1] WEINBERG, A. M., und E. P. WIGNER, l. c., S. 662

WEITERFÜHRENDE LITERATUR

GALANIN, A. D., Theorie der thermischen Kernreaktoren; aus dem Russ.: Leipzig 1959
GLASSTONE, S., und M. C. EDLUND, Kernreaktortheorie; aus dem Engl.: Wien 1961
GLASSTONE, S., Principles of Nuclear Reactor Engineering, Toronto, New York, London 1955
MURRAY, R. L., Nuclear Reactor Physics, Englewood Cliffs 1957
WEINBERG, A. M., und E. P. WIGNER, The Physical Theory of Neutron Chain Reactors, Chicago 1958

B. ISOTOPENTRENNUNG

I. Allgemeine Gesichtspunkte zur Isotopentrennung

Die *Trennung von Isotopen* hat große Bedeutung für viele Arbeiten auf den Gebieten der Kernphysik und Kerntechnik. Die Gewinnung von Uran, das am Isotop U^{235} mehr oder weniger hoch angereichert ist, und von schwerem Wasser, geschieht heute in großtechnischen Anlagen, die zu hoher technischer Reife entwickelt worden sind. Dennoch erscheint eine Weiterentwicklung der hierfür in Frage kommenden Methoden in Richtung größerer Wirtschaftlichkeit noch wünschenswert, da sie auch in der ferneren Perspektive der Ausnutzung der Kernenergie für friedliche Zwecke, wenn man zu Reaktortypen mit hochgradiger Ausnutzung der Spaltstoffe übergegangen sein wird, von Bedeutung bleiben dürften.

Auf wissenschaftlichem Gebiet gibt es eine größere Anzahl von Problemen, für deren Lösung möglichst reine Isotope oder angereicherte Isotopenmischungen gebraucht werden. Die *Markierung* der Elemente Sauerstoff und Stickstoff z.B. kann nur durch die stabilen Isotope O^{18} und N^{15} erfolgen, da keine entsprechenden radioaktiven Isotope existieren, während das stabile Isotop C^{13} bei chemischen Untersuchungen neben dem radioaktiven Isotop C^{14} mit Vorteil angewendet werden kann. Für kernphysikalische Forschungen sind zur einwandfreien Zuordnung der Kernniveaus und Zerfallschemata bestimmter Kerne hoch angereicherte Isotope notwendig ebenso wie für die Bestimmung von Kernmomenten auf spektroskopischem Wege. Die Verwendung von an B^{10} angereicherten Borverbindungen für Neutronenzählrohre ergibt eine wesentliche Verbesserung ihrer Wirksamkeit.

Die meisten Methoden zur Isotopentrennung können als *statistische Methoden* bezeichnet werden, da sie darauf beruhen, daß bestimmte Mittelwerte physikalischer Größen, die direkt oder indirekt von der Kernmasse abhängen, für die Isotope verschieden sind. Diese Verschiedenheit wird als *Isotopieeffekt* (s. a. § 25) bezeichnet. Die einmalige Ausnutzung eines solchen Effektes gibt im allgemeinen nur sehr kleine Konzentrationsverschiebungen, so daß die wiederholte Anwendung des *elementaren Trenneffektes* in vielstufigen Apparaturen, sog. *Kaskaden*, ein Merkmal der statistischen Methoden ist.

Die bekannteste nichtstatistische Methode zur Isotopentrennung ist die *elektromagnetische Methode*. Sie gestattet, wenigstens im Prinzip, bei einer einmaligen Anwendung eine vollkommene Reindarstellung einzelner Isotope.

Unter den statistischen Methoden haben wir als wichtigste Gruppe die *Diffusionsmethoden*, bei denen die Diffusion durch *Diaphragmen*, die Diffusion im Temperatur-

gefälle (*Thermodiffusion*), die Diffusion im Gefälle des Totaldruckes (*Zentrifuge, Trenndüse*) und die Diffusion im Gefälle des Partialdruckes bei mehreren Komponenten (*Gegenstromdiffusion*) zur Trennung ausgenutzt werden. Eine weitere Gruppe bilden die sog. chemischen Methoden wie *Destillation*, *chemischer Austausch* und *Elektrolyse*.

Für alle genannten Methoden läßt sich das gleiche Prinzip der Vervielfachung des elementaren Trenneffektes anwenden. Die Untersuchung der vielstufigen Apparaturen – die *Kaskadentheorie* – geht von der *Trennstufe* als gegebenes Element, charakterisiert durch seine Parameter – Durchsatz, Trennfaktor und Inhalt – aus und bezieht sich auf die Fragen des Aufbaues und Betriebes einer *Kaskade* für eine gegebene Trennaufgabe, auf die Faktoren der Wirtschaftlichkeit, die hydrodynamische Stabilität, den Einfluß von Verlusten und die Wirkung von Störungen des stationären Betriebszustandes auf den Trennprozeß.

Die Probleme der Trennstufe können unabhängig von der Kaskade behandelt werden. Hierbei interessiert die Abhängigkeit der erreichbaren Konzentrationsänderung vom Durchsatz und von den physikalischen und technischen Daten und Merkmalen, die den Aufbau und Betrieb der Trennstufe charakterisieren. Solche Veränderliche wären zum Beispiel bei der Diaphragmenmethode das Druckgefälle am Diaphragma, Struktur und Porendurchmesser des Diaphragmas, die Strömungsform vor und hinter dem Diaphragma und das Aufteilungsverhältnis der Ströme.

Sofern die Fragen der Trennstufe nicht nur empirisch, sondern auch analytisch behandelt werden sollen, ist die Kenntnis der *Elementareffekte* hierfür eine notwendige Voraussetzung. Die Untersuchung der Elementareffekte der Trennung hat die Auffindung der *Transportgleichung für die Isotopen* im Trennraum zum Ziel. Diese verknüpft den Isotopentransport mit dem Konzentrationsgradienten und dem jeweils für den Trenneffekt maßgebenden Inhomogenitätsterm, wie Temperaturgradient, Druckgradient oder Partialdruckgradient bei den Diffusionsmethoden, bzw. mit dem Konzentrationssprung an der Grenzfläche zweier Stoffe oder Phasen eines Stoffes bei den chemischen Methoden.

Eine erschöpfende Darstellung dieser drei großen Abschnitte des Gebietes der Isotopentrennung ist in dem folgenden Beitrag naturgemäß nicht möglich. Es wird vielmehr angestrebt, bei Durchführung der gezeigten Dreiteilung des Gesamtgebietes eine möglichst zusammenhängende Behandlung der statistischen Methoden durchzuführen, wobei besonders die gemeinsamen Züge der Elementareffekte bei den Diffusionsmethoden in der Darstellung hervorgehoben werden sollen. Die elektromagnetische Methode als einzige nichtstatistische Methode muß bei dieser Einteilung gesondert behandelt werden.

II. Elementare Trenneffekte

§ 11. Trennung bei Molekularströmung

a) Ausströmen einer Gasmischung durch eine Kapillare ins Vakuum

Ein besonders einfaches Beispiel eines elementaren Trenneffektes zeigt sich beim Ausströmen einer Gasmischung aus einem großen Behälter durch eine Kapillare ins Vakuum. Sofern der Durchmesser der Kapillaren wesentlich kleiner ist als die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle, kann der Einfluß der Zusammenstöße der Moleküle untereinander auf den Gastransport vernachlässigt und die Strömung jeder einzelnen Komponente unabhängig von der anderen betrachtet werden. Eine Strömung dieser Art, bei der keine *innere*, sondern nur eine *äußere Reibung* wirksam ist, die durch Impulsübertragung an die Wand zustande kommt, wird nach KNUDSEN [K 09-1] *Molekularströmung* genannt. Auf Grund experimenteller Untersuchungen fand dieser im Jahre 1909, daß für die mittlere Stromdichte j in Richtung der Kapillarenachse, die hier gleichzeitig die x-Achse sei, ein Gesetz gilt, welches die gleiche Form hat wie das bekannte Grundgesetz für den Diffusionsstrom in einer ruhenden Gasmischung, nämlich

$$j = -D_k \frac{dn}{dx}. \tag{11.1}$$

Hierbei bedeuten j die Zahl der pro sec durch die Querschnittseinheit hindurchtretenden Teilchen, n die Teilchendichte und D_k den *Knudsenschen Diffusionskoeffizienten.* Dieser wird durch den Kapillarenradius r und die mittlere molekulare Geschwindigkeit $\bar{v}$ bestimmt gemäß

$$D_k = \frac{1}{3} r \bar{v}. \tag{11.2}$$

Handelt es sich nun bei der betrachteten Ausströmung um ein Gemisch von zwei Gasen, deren Moleküle die mittleren Geschwindigkeiten $\bar{v}_1$ und $\bar{v}_2$ haben, so gilt für die Stromdichten der Transporte j_1 und j_2 entsprechend

$$j_1 = -D_{k1} \frac{dn_1}{dx}; \quad j_2 = -D_{k2} \frac{dn_2}{dx}. \tag{11.3}$$

Aus der Konstanz der Diffusionskoeffizienten – und dies kann gerade als das bestimmende Merkmal der Molekularströmung bei konstanter Temperatur gelten – folgt wegen der konstanten Stromdichte auch die Konstanz der Teilchendichtegradienten, so daß sich die Stromdichten durch die Teilchendichten im Behälter n_{10} bzw. n_{20} wie folgt ausdrücken lassen:

$$j_1 = D_{k1} \frac{n_{10}}{l}, \quad j_2 = D_{k2} \frac{n_{20}}{l}; \tag{11.4}$$

l bedeutet hierbei die Länge der Kapillare. Der Unterschied der Zusammensetzungen der Gasmischung am Ausgang und Eingang der Kapillaren wird durch den *Trennfaktor* charakterisiert, welcher angibt, um welchen Faktor sich das Verhältnis der

Konzentrationen, unter denen im folgenden stets die Molenbrüche zu verstehen sind, beim Vorgang des Ausströmens geändert hat. Wird für die Gesamtzahl der Moleküle im cm³ die Bezeichnung $n = n_1 + n_2$ eingeführt, so daß die Konzentrationen c bzw. $1 - c$ der beiden Komponenten durch

$$n_1 = c n, \quad n_2 = (1 - c) n \tag{11.5}$$

definiert sind, so lautet die Definition des Trennfaktors

$$f = \frac{c_1 (1 - c_0)}{(1 - c_1) c_0}. \tag{11.6}$$

Da nun das Konzentrationsverhältnis $c_1 : (1 - c_1)$ des aus dem Ausgang der Kapillare austretenden Gemisches offensichtlich gleich dem Verhältnis der Stromdichten $j_1 : j_2$ ist, folgt in diesem besonders einfachen Fall nach (11.4) und (11.5) für den Trennfaktor

$$f = \frac{j_1 n_{20}}{j_2 n_{10}} = \frac{D_{k1}}{D_{k2}} = \frac{\bar{v}_1}{\bar{v}_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}. \tag{11.7}$$

Handelt es sich um eine Mischung von Isotopen, bei denen der Massenunterschied $\Delta m = m_2 - m_1$ als klein gegenüber der mittleren Masse m angenommen werden kann, so ist der Trennfaktor f nur wenig von Eins verschieden, und man kann mit guter Annäherung setzen

$$f - 1 \cong \varepsilon = \frac{\Delta m}{2m}. \tag{11.8}$$

Die Größe ε wird gewöhnlich als *Anreicherungskoeffizient* bezeichnet, da sie für den Fall $\varepsilon \ll 1$ der in erster Linie interessierenden Konzentrationsänderung $\Delta c = c_1 - c_0$ proportional ist. Aus (11.6) folgt nämlich

$$\Delta c = \frac{(f-1) c_0 (1 - c_0)}{1 + (f-1) c_0} \cong \varepsilon c_0 (1 - c_0). \tag{11.9}$$

b) Transportgleichung für Kapillare mit endlichem Austrittsdruck

Bei der theoretischen Untersuchung einer *Diaphragmentrennstufe* kann das Diaphragma wie eine Anordnung von sehr vielen parallel geschalteten geraden Kapillaren behandelt werden, obgleich die Poren in Wirklichkeit weder gerade noch zylindrisch sind. Die für ein so idealisiertes Diaphragma abgeleitete Transportgleichung gilt nämlich auch für ein reales System von beliebigen Poren, sofern Gleichung (11.3) auch bei veränderlichem Querschnitt Gültigkeit hat, was in der Praxis der Fall ist. Bei der Berechnung des Trennfaktors für eine Diaphragmentrennstufe, wie dies im § 20 für ein spezielles Beispiel gezeigt wird, erweist es sich als zweckmäßig, die Transporte j_1 und j_2 als Funktion der Konzentrationen an den Enden und, falls am Ausgang kein Vakuum herrscht, auch als Funktion des Druckverhältnisses darzustellen. Führen wir die mittlere Geschwindigkeit der Teilchenströmungen, u_1 bzw. u_2, ein gemäß

$$u_1 = \frac{j_1}{n_1}, \quad u_2 = \frac{j_2}{n_2} \tag{11.10}$$

und außerdem noch als eine experimentell leicht erfaßbare Größe den Gesamttransport j für die Summe der Einzeltransporte $j_1 + j_2$, so läßt sich unter Berücksichtigung von (11.5) zeigen, daß die Beziehung

$$j_1 - j c = (u_1 - u_2) c (1 - c) n \tag{11.11}$$

gilt. Unter Benutzung von (11.3), (11.10) und (11.11) folgt weiter

$$j_1 - j c = - n D_{k2} \left[\frac{d c}{d x} + \frac{D_{k1} - D_{k2}}{D_{k2}} c (1 - c) \frac{d \ln n_1}{d x} \right]. \tag{11.12}$$

Dies ist bereits die Transportgleichung in der gewünschten Form; sie kann jedoch für die praktische Anwendung noch etwas vereinfacht werden. Anstelle des logarithmischen Dichtegradienten für die erste Komponente läßt sich der entsprechende Gradient für die Gesamtdichte n setzen, indem von der Tatsache Gebrauch gemacht wird, daß der logarithmische Konzentrationsgradient stets klein ist im Vergleich zum logarithmischen Dichtegradienten, nämlich

$$\frac{d \ln n_1}{dx} = \frac{d \ln n}{dx} + \frac{d \ln c}{dx} \cong \frac{d \ln n}{dx} = \frac{d \ln p}{dx}. \tag{11.13}$$

Außerdem folgt aus der relativen Kleinheit des Massenunterschiedes Δm gegenüber m

$$\frac{D_{k1} - D_{k2}}{D_{k2}} \cong \frac{m_2 - m_1}{2m} = \frac{\Delta m}{2m}, \tag{11.14}$$

so daß schließlich, wenn wir noch D_{k2} durch den Mittelwert der Diffusionskoeffizienten D_k ersetzen, die Transportgleichung die Form annimmt

$$j_1 - j c = - n D_k \left[\frac{dc}{dx} + \frac{\Delta m}{2m} c (1 - c) \frac{d \ln p}{dx} \right]. \tag{11.15}$$

Durch Differenzieren nach x fällt wegen der Bedingung div $j_1 = 0$ der Isotopentransport j_1 aus der Gleichung heraus, und wir erhalten eine Differentialgleichung zweiter Ordnung für die gesuchte Konzentration c, zu deren Lösung nur die Kenntnis des Transports der Mischung j und die Verteilung des Druckes p bzw. der Teilchendichte n notwendig ist. Die Stromdichte j_1 spielt also in (11.15) die Rolle einer Integrationskonstanten. Sind die Konzentrationen $c(0) = c_0$ am Eingang und $c(l) = c_1$ am Ausgang der Kapillaren gegeben und ebenso die entsprechenden Werte für den Druck p_0 bzw. p_1, so kann durch Integration von (11.15) sowohl der Verlauf der Konzentration $c(x)$ bestimmt werden als auch die Größe j_1. Für sie ergibt sich

$$j_1 - j c_0 = j \left[\frac{\Delta m}{2m} c_0 (1 - c_0) - \frac{p_1}{p_0 - p_1} (c_1 - c_0) \right]. \tag{11.16}$$

Diese Gleichung bildet die Grundlage für die Berechnung einer Diaphragmen-Trennstufe nach G. Hertz [H 32-1], auf die im Abschnitt III noch näher eingegangen wird.

Wie wir sehen werden, läßt sich der Isotopentransport bei allen Diffusionsprozessen durch eine Gleichung von der Form (11.15) beschreiben, wobei jeweils der Diffusionskoeffizient D_k und der Faktor $\varepsilon = \frac{\Delta m}{2m}$ durch entsprechende, für den Prozeß charakteristische Größen zu ersetzen sind. Für die anschauliche Betrachtung des Trennvorganges kann man sich den gesamten Isotopentransport j_1 aus zwei Komponenten

zusammengesetzt denken, aus dem Anteil jc und dem Anteil $j_1 - jc$, welcher durch die rechte Seite von (11.15) dargestellt wird. Den Anteil jc nennt man den *Konvektionstransport*, den Anteil $j_1 - jc$ den *Diffusionstransport*. Es ist offensichtlich, daß bei einer homogenen Mischung, in der weder wegen eines Konzentrationsgefälles noch wegen irgendeiner anderen Inhomogenität eine Ursache für Konzentrationsverschiebungen auftritt, der Transportanteil einer jeden Komponente durch den Molenbruch c, multipliziert mit dem Gesamttransport j gegeben ist. Damit ist also der Unterschied zwischen Gesamtstrom und Konvektionsstrom, $j_1 - jc$, der allgemeine Ausdruck für den Diffusionstransport, welcher bei Abzug der Konvektionseffekte auftreten würde. In einem mit der Konvektionsgeschwindigkeit $u = j/n$ mitbewegten Bezugssystem tritt er infolgedessen auch als reiner Diffusionstransport im *ruhenden Medium* auf.

Ein Trenneffekt bei Diffusionsvorgängen ist stets dann möglich, wenn neben der Ursache für die gewöhnliche Diffusion, nämlich dem Konzentrationsgefälle dc/dx, noch mindestens eine zweite Ursache, die stets mit einem Inhomogenitätsterm verbunden ist, wie sie beispielsweise durch das zweite Glied auf der rechten Seite von (11.15) erscheint, vorhanden ist. Im vorliegenden Falle ist dieses Glied mit dem logarithmischen Gradienten des Totaldruckes verbunden, so daß man hier von einem der bekannten Spezialfälle der *Druckdiffusion* sprechen kann.

Mit Hilfe der Gleichung (11.16) können wir als einfachen Spezialfall den Trennfaktor f bzw. Anreicherungsfaktor ε_p beim Überströmen einer Mischung aus einem Behälter in einen zweiten mit endlichem Gegendruck p_1 angeben. Da nach Austritt aus der Kapillaren kein Diffusionsstromanteil mehr existiert, gilt hier und damit auch überall

$$j_1 = j c_1 . \tag{11.17}$$

Durch Einsetzen in (11.16) folgt

$$c_1 - c_0 = \frac{\Delta m}{2m} c_0 (1 - c_0) \left(1 - \frac{p_1}{p_0}\right) \tag{11.18}$$

und definitionsgemäß für den Anreicherungsfaktor ε_p die Gleichung

$$\varepsilon_p = \frac{c_1 - c_0}{c_0 (1 - c_0)} = \frac{\Delta m}{2m} \left(1 - \frac{p_1}{p_0}\right), \tag{11.18a}$$

welche die Gleichung (11.8) als Sonderfall für $p_1 = 0$ enthält.

c) Berücksichtigung der Nichtidealität eines Diaphragmas

Unter technischen Bedingungen liegt das Druckverhältnis p_1/p_0 etwa in den Grenzen 0,1 bis 0,25; es wird also nicht der maximal mögliche Anreicherungsfaktor ε_p ausgenutzt, wie dies bei den ersten Laboratoriumsapparaten von HERTZ der Fall war. Hierfür sind technische und ökonomische Gründe, wie sie bei Großanlagen entscheidend sind, maßgebend. Es zeigt sich sogar, daß es für die Ausnutzung einer technischen Anlage günstiger wird, wenn man den Betriebsdruck p_0 soweit erhöht, daß bereits die Bedingungen der reinen Molekularströmung nicht mehr gelten, so daß ein gewisser Abfall von ε_p unter den Wert nach (11.18a) eintritt. Die Gleichung (11.15) läßt sich auch an die Bedingungen dieses *Übergangsgebietes* zwischen *Mole-*

kularströmung und gewöhnlicher *Reibungsströmung* anpassen, indem der Diffusionskoeffizient D_k durch einen vom Druck abhängigen Koeffizienten ersetzt wird, der für große Drücke gegen den Wert des gewöhnlichen Diffusionskoeffizienten D_{12} für die Isotopenmischung strebt. Die Integration läßt sich auch in diesem Falle durchführen, so daß sich eine der Gleichung (11.16) entsprechende Formel ergibt [B 57-1], aus der dann auch der Anreicherungsfaktor für das *reale Diaphragma* ermittelt werden kann, wie dies im Unterschied zum *idealen Diaphragma*, an dem das Knudsensche Gesetz streng gültig ist, bezeichnet wird. Bei praktischen Berechnungen berücksichtigt man die Nichtidealität eines Diaphragmas durch einen Korrekturfaktor, welcher druckabhängig ist, und der im allgemeinen auf experimentellem Wege ermittelt wird [K 57-1].

d) Molekularströmung mit Temperaturgefälle

Besteht längs der Kapillare ein Temperaturgefälle, so läßt sich Gleichung (11.1) nach Knudsen unter Berücksichtigung der Veränderlichkeit der molekularen Geschwindigkeit $\bar{v}$ verallgemeinern zu

$$j = -D_k \left[\frac{d\,n}{d\,x} + \frac{n}{\bar{v}} \frac{d\,\bar{v}}{d\,x}\right], \tag{11.19}$$

woraus sich unter Benutzung des Zusammenhanges zwischen der Temperatur T und der molekularen Geschwindigkeit $\bar{v}$

$$\frac{d\bar{v}}{\bar{v}} = \frac{1}{2} \frac{d\,T}{T}, \tag{11.20}$$

$$j = -n\,D_k \left[\frac{d \ln n}{dx} + \frac{1}{2} \frac{d \ln T}{dx}\right] \tag{11.21}$$

ergibt. Diese Gleichung besagt, daß beim Verschwinden eines Transportes j, also im Falle des Gleichgewichts, eine Druckdifferenz bzw. Dichtedifferenz an der Kapillaren auftritt. Die Dichten bzw. Drücke an den Enden verhalten sich zu den Temperaturen an den entsprechenden Stellen wie

$$\frac{n_0}{n_1} = \sqrt{\frac{T_1}{T_0}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{p_0}{p_1} = \sqrt{\frac{T_0}{T_1}}, \tag{11.22}$$

d.h., an der Seite der höheren Temperatur tritt auch ein höherer Druck auf.

Da in (11.22) der Diffusionskoeffizient D_k nicht mehr auftritt, ergibt sich in diesem Gleichgewichtsfalle auch kein Trenneffekt bei einer Mischung aus zwei Komponenten. Ein solcher ist notwendig an das Auftreten eines Diffusionsstromes gebunden. Die Formel für den Diffusionsstrom ergibt sich nach der eingangs durchgeführten Methode unter Benutzung von (11.21) zu

$$j_1 - j\,c = -n\,D_k \left[\frac{d\,c}{d\,x} + \frac{\Delta\,m}{2\,m} c\,(1 - c) \left(\frac{d \ln p}{dx} - \frac{1}{2} \frac{d \ln T}{dx}\right)\right], \tag{11.23}$$

worin von der Beziehung

$$d \ln n + d \ln T = d \ln p \tag{11.24}$$

Gebrauch gemacht wurde.

Im Falle $j = 0$ verschwindet das zweite Glied in der eckigen Klammer, und der Diffusionsstrom reduziert sich auf den gewöhnlichen Anteil, welcher dem Konzentrationsgefälle proportional ist, der also nur einen Konzentrationsausgleich, jedoch keine Trennung verursacht. Verhindert man jedoch, wie dies in Abb. 14 schematisch dargestellt ist, das Auftreten einer Druckdifferenz an der Kapillaren dadurch, daß man sie durch ein weiteres Rohr kurzschließt, dessen Durchmesser groß ist gegenüber der mittleren Weglänge, so bildet sich ein Transport j_1 aus, der sowohl einen Konvektions- als auch einen Diffusionsanteil enthält. Innerhalb der Kapillaren fließt dann ein Strom von der kalten zur warmen Seite, der bevorzugt die leichte Komponente transportiert.

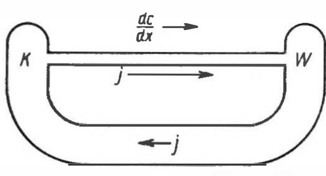


Abb. 14. Zirkulation durch Kapillare mit Temperaturgefälle

Bei verschwindendem Druckgradienten ergibt sich aus (11.23)

$$j_1 - j\,c = -n\,D_k\left[\frac{dc}{dx} - \frac{\Delta m}{4m}\,c\,(1-c)\,\frac{d\ln T}{dx}\right]. \tag{11.25}$$

Wegen der formellen Übereinstimmung kann die weitere Auswertung von (11.25) in der gleichen Art wie bei Gleichung (11.15) erfolgen. Durch die Integration zeigt sich, daß ein Konzentrationsgradient auftritt, der mit der Richtung des Temperaturgradienten zusammenfällt. Die leichte Komponente reichert sich also an der Seite der höheren Temperatur an. Da dieser Elementarprozeß bisher keine praktische Anwendung gefunden hat, sei hier auf weitere Einzelheiten verzichtet.

§ 12. Thermodiffusion

Bei Bestehen eines Temperaturgradienten in einer gasförmigen oder flüssigen Mischung tritt neben dem gewöhnlichen Diffusionsstrom, der dem *Konzentrationsgradienten* proportional ist, noch ein zusätzlicher Transport auf, der durch den *Temperaturgradienten* bestimmt wird. Diese Erscheinung wird *Thermodiffusion*, in Flüssigkeiten auch *Soret-Effekt*, genannt. Wir beobachten also hierbei das gleiche Phänomen, wie es durch Gleichung (11.25) beschrieben wird. Wenn also die dort auftretenden Koeffizienten $\frac{\Delta m}{4m}$ und D_k durch andere ersetzt werden, so erhalten wir die Transportgleichung für die Thermodiffusion. Anstelle von D_k tritt naturgemäß der gewöhnliche Diffusionskoeffizient für die Zweikomponentenmischung D_{12} und anstelle von $\frac{\Delta m}{4m}$ der *Koeffizient der Thermodiffusion*, α_T. Damit ergibt sich für den thermischen Diffusionsstrom die Gleichung

$$j_1 - j\,c = -n\,D_{12}\left[\frac{dc}{dx} - \alpha_T\,c\,(1-c)\,\frac{d\ln T}{dx}\right]. \tag{12.1}$$

Die formale Übereinstimmung dieser Gleichung mit der für die kurzgeschlossene Kapillare mit Temperaturgefälle legt einen anschaulichen Vergleich der beiden Vorgänge nahe: Der Diffusionsstromanteil durch die Kapillare in Richtung von „kalt“

nach „warm" entspricht einem *thermischen Selbstdiffusionsstrom* in der gleichen Richtung bei der Thermodiffusion, und der kurzschließende Konvektionsstrom neben der Kapillare entspricht einem analogen Konvektionsstrom im freien Gasraum, der dem Diffusionsstrom entgegengerichtet ist und die Konstanz des Druckes gewährleistet. Im Falle der Thermodiffusion fallen also die beiden Transporte, welche bei der Anordnung entsprechend Abb. 14 nebeneinander liegen, räumlich zusammen und ergeben zusammen den Gesamttransport $j = 0$.

Der Koeffizient der Thermodiffusion, α_T, ist im Gegensatz zu dem entsprechenden Koeffizienten für die Diffusion in der Kapillaren nicht allein von den Massenverhältnissen der diffundierenden Moleküle abhängig, sondern in viel höherem Maße als alle anderen Gaskoeffizienten von der Art der Wechselwirkung zwischen den Molekülen.

Die Thermodiffusion wurde im Jahre 1911 von ENSKOOG theoretisch vorhergesagt und ihre Theorie bis zum Jahre 1917 sowohl von ihm als auch von CHAPMAN weitgehend ausgearbeitet. Aber erst durch die Arbeiten von CLUSIUS und DICKEL (1938) [C 38-1], welche die Vervielfachung des Elementareffektes im „*Trennrohr*" erfanden, kam die Thermodiffusion als Laboratoriumsmethode für Isotopentrennung zur Bedeutung. Die theoretische Berechnung von α_T nach ENSKOOG und CHAPMAN ist danach für bestimmte Molekülmodelle durchgeführt worden [J 46-1]. Für das Modell der elastischen Kugeln ergibt die Auswertung der Enskoog-Chapmanschen Theorie

$$\alpha_T^0 = \frac{105}{108} \frac{\Delta m}{2m} \cdot \tag{12.2}$$

Allgemeiner gilt eine Näherungsformel

$$\alpha_T = \alpha_T^0 \cdot 1{,}7(1 - \lambda), \tag{12.3}$$

in der λ, der Exponent der Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung, dem Kraftgesetz zwischen den Molekülen Rechnung trägt. Die Eigenschaften realer Moleküle werden durch diese Modelle jedoch nur selten genügend gut wiedergegeben, so daß man zur zuverlässigen Bestimmung von α_T auf Experimente angewiesen ist.

Integriert man Gleichung (12.1) für ein Volumenelement, das durch die Ebenen $x = 0$ und $x = l$ begrenzt wird und auf denen die Temperaturen T_0 und T_1 bzw. die Konzentrationen c_0 und c_1 vorgegeben sind, für den Fall $j = 0$, so ergibt sich dabei für den Transport

$$j_1 = \frac{\overline{n D_{12}}}{l} \left[\alpha_T c (1 - c) \ln \frac{T_1}{T_0} - (c_1 - c_0)\right] \cdot \tag{12.4}$$

Die Temperaturabhängigkeit der Größe $n D_{12}$ wurde hier durch die Mittelung berücksichtigt. Im Gleichgewichtsfall verschwindet der Transport, und man erhält für den maximalen Konzentrationsunterschied

$$c_1 - c_0 = \Delta c_0 = \alpha_T c_0 (1 - c_0) \ln \frac{T_1}{T_0} \cdot \tag{12.5}$$

Der Anreicherungsfaktor ε_T ist hierbei also

$$\varepsilon_T = \alpha_T \ln \frac{T_1}{T_0}, \tag{12.6}$$

hängt also nur vom Verhältnis der Temperaturen an den Grenzflächen, nicht jedoch von den Abmessungen des Volumenelementes ab. Wird die Konzentrationsdifferenz $c_1 - c_0$ durch experimentelle Bedingungen auf Null gehalten, so ergibt sich der maximale Transport zu

$$j_{1m} = \overline{\frac{n D_{12}}{l}} \varepsilon_T c (1 - c). \tag{12.7}$$

§ 13. Druckdiffusion. Zentrifuge

Befindet sich eine gasförmige Mischung in einem *Kraftfeld*, wobei die Kraft F auf die Masseneinheit aus einem *Potential* U abgeleitet werden kann, so gilt für die Gleichgewichtsverteilung der Dichten auf Grund der statistischen Mechanik für jede Komponente, unabhängig von der anderen, die *barometrische Höhenformel*

$$n_1(x) = n_1(0) \cdot \exp\left[-\frac{m_1 U}{k T}\right]; \quad n_2(x) = n_2(0) \cdot \exp\left[-\frac{m_2 U}{k T}\right]. \tag{13.1}$$

Sofern die x-Richtung entgegengesetzt der Kraftrichtung festgelegt ist, folgt aus (13.1), daß sich, bezogen auf die Ebene $x = 0$, ein mit x zunehmender Trennfaktor $f(x)$ ergibt, nämlich

$$f(x) = \frac{n_1(x) n_2(0)}{n_1(0) n_2(x)} = \frac{c(1 - c_0)}{c_0(1 - c)} = \exp\left[\frac{(m_2 - m_1) U}{k T}\right]. \tag{13.2}$$

Entsprechend ergibt sich ein Konzentrationsgradient

$$\left(\frac{d c}{d x}\right)_{j=0} = \frac{c(1 - c)}{k T} (m_2 - m_1) \frac{d U}{d x} = \frac{\Delta m F}{k T} c (1 - c). \tag{13.3}$$

Entspricht die bestehende Konzentrationsverteilung aus irgendeinem Grunde nicht dieser Gleichgewichtsverteilung, so entsteht ein Diffusionsstrom, dessen Stärke proportional der Differenz zwischen dem bestehenden Konzentrationsgradienten $\frac{d c}{d x}$ und seinem durch (13.3) gegebenen Gleichgewichtswert sein wird, so daß die *Transportgleichung im Kraftfeld*

$$j_1 - j c = - n D_{12}\left[\frac{d c}{d x} - \frac{m_2 - m_1}{k T} F c (1 - c)\right] \tag{13.4}$$

lautet. Bei Anwendung auf das Kraftfeld in einer *Zentrifuge* haben wir für die Kraft auf die Masseneinheit die Größe $r \omega^2$ zu setzen und zu beachten, daß sie mit der Richtung des Radiusvektors zusammenfällt.

Wir erhalten dann für den Transport in radialer Richtung

$$j_1 - j c = - n D_{12}\left[\frac{d c}{d r} + \frac{(m_2 - m_1) r \omega^2}{k T} c (1 - c)\right]. \tag{13.5}$$

Für den Fall der ruhenden Gasmischung ($j_1 = 0$; $j = 0$) ergibt sich hieraus für den Trennfaktor f bzw. Anreicherungskoeffizienten ε, bezogen auf zwei Radien R_1 und R_2, die Größe

$$f = \exp\left[\frac{(m_2 - m_1) \omega^2 (R_2^2 - R_1^2)}{2 k T}\right] \quad \text{bzw.} \quad \varepsilon_z = \frac{(m_2 - m_1) \omega^2 (R_2^2 - R_1^2)}{2 k T}. \tag{13.6}$$

Hierbei ist zu erwähnen, daß der Anreicherungseffekt nicht, wie bei den bisher betrachteten Diffusionsmethoden, vom relativen Massenunterschied $\frac{\Delta m}{m}$, sondern vom Absolutwert des Massenunterschiedes Δm abhängt. Das bedeutet, daß eine Zentrifuge bei gleicher Umdrehungszahl gleiche Trennfaktoren für Isotopen mit gleichem Massenunterschied liefert.

Wir können die Kraft aus (13.4) eliminieren, indem wir sie durch den Gradienten des Totaldruckes und die mittlere Isotopenmasse m ersetzen gemäß

$$\frac{d \ln p}{dx} = -\frac{1}{k\,T} \cdot \frac{d\,U}{dx} = -\frac{m\,F}{k\,T}, \tag{13.7}$$

so daß wir anstelle von (13.4)

$$j_1 - j\,c = -n\,D_{12}\left[\frac{dc}{d\,x} + \frac{\Delta m}{m}\,c\,(1-c)\,\frac{d \ln p}{d\,x}\right] \tag{13.8}$$

setzen können. Da die zweite Ursache der Diffusion auch hier als Druckgradient dargestellt ist, bezeichnet man den betrachteten Effekt auch als *Druckdiffusion*. Gleichung (13.8) gilt für die Druckdiffusion in beliebigen Kraftfeldern mit Potential, also auch für das Feld der Schwerkraft. Die formale Ähnlichkeit dieser Gleichung mit der für die Thermodiffusion, wenn man den Druckgradienten durch den Temperaturgradienten ersetzt, macht es verständlich, daß die Vervielfachung des Trenneffektes in der Zentrifuge nach dem gleichen Prinzip wie im Thermodiffusionstrennrohr durchführbar ist [G 57-1]. Bemerkenswert ist, daß mit der Zentrifuge wesentlich größere elementare Trenneffekte als mit der Methode der Thermodiffusion zu erhalten sind, da sowohl $\frac{\Delta m}{m}$ größer als α_T ist als auch $\frac{d \ln p}{d r}$ in der Zentrifuge wesentlich größer gemacht werden kann als $\frac{d \ln T}{d r}$ im Trennrohr.

In einem durch beliebige Kräfte erzeugten Druckgefälle wird stets ein Diffusionseffekt auftreten, der durch eine Gleichung von der Form (13.8) beschrieben werden kann. So haben Chapman und Cowling nachgewiesen, daß in einem durch Reibungskräfte bedingten Druckgefälle der Koeffizient $\frac{\Delta m}{m}$ mit einem Korrekturfaktor zu versehen ist, dessen Größe von dem *Kraftgesetz zwischen den Molekülen* abhängt. Auf Grund dieser Erkenntnisse läßt sich die Gleichung (11.12) für die Kapillare bei niederen Drucken wie bereits erwähnt auf beliebige Druckgebiete erweitern, wenn man außerdem den Diffusionskoeffizienten D_k durch einen den Druckverhältnissen entsprechenden verallgemeinerten Diffusionskoeffizienten ersetzt.

Die *Diffusion in einem freien Gasstrahl*, der in einen Raum mit niederem Druck austritt, kann nach Arbeiten von Becker und Mitarbeitern [B 56-1], [B 57-2] in der *Trenndüse* ebenfalls zur Isotopentrennung ausgenutzt werden. Der Transport in Richtung des Druckgefälles unterliegt gleichfalls einem Gesetz von der Form (13.8), wobei allerdings über den Koeffizienten, der an die Stelle von $\frac{\Delta m}{m}$ zu setzen ist, bisher keine näheren Kenntnisse vorliegen.

§ 14. Diffusion im strömenden Dampf

Führt man eine Isotopenmischung einem Hilfsgas bzw. Dampf zu, so daß ihre Konzentration in ihm relativ klein bleibt, so kann der Transport jeder einzelnen Komponente im ruhenden Bezugssystem durch das einfache Grundgesetz der Diffusion für 2 Komponenten – eine Komponente Dampf und eine Komponente des Isotopengases – beschrieben werden. Hat die Gesamtmischung in bezug auf das Laboratoriumssystem die Konvektionsgeschwindigkeit u, so ergibt sich für die Transporte also

$$j_1 - u\,n_1 = -D_{13}\frac{d\,n_1}{dx}\,; \quad j_2 - u\,n_2 = -D_{23}\frac{d\,n_2}{dx}\,, \tag{14.1}$$

wobei D_{13} bzw. D_{23} die gewöhnlichen Diffusionskoeffizienten für jeweils eine Komponente der Mischung und den Dampf bedeuten.

Der Fall der im Ganzen ruhenden Gasmischung ($u = 0$) kann ohne Schwierigkeit experimentell realisiert werden. Er ist dadurch charakterisiert, daß die Transporte von Dampf und Isotopenmischung in entgegengesetzter Richtung verlaufen und die gleiche absolute Größe haben. Faßt man hierbei die Diffusionsströmung der Isotopenmischung allein ins Auge, so hat der auftretende Trenneffekt weitgehende Ähnlichkeit mit dem bei der Molekularströmung. Die Gleichungen (14.1) gehen ja auch in Gleichungen (11.3) über, wenn die gewöhnlichen Diffusionskoeffizienten durch die Knudsenschen Diffusionskoeffizienten ersetzt werden. Bei einer hydrodynamischen Betrachtungsweise des Diffusionsvorganges kann diese Übereinstimmung anschaulich interpretiert werden insofern, als in diesem Bild die Gasmischung auf Grund ihres Partialdruckgefälles „strömt", wobei sich der „Strömungswiderstand" durch Impulsübertragung an den Dampf ergibt, während bei der Molekularströmung an die Stelle des Partialdruckgefälles das Totaldruckgefälle tritt und anstelle des Dampfes als impulsverzehrendes Medium die Rohrwandungen.

Für den elementaren Trenneffekt ist der relative Unterschied der gewöhnlichen Diffusionskoeffizienten maßgebend, für welchen angenähert

$$\frac{D_{13} - D_{23}}{D_{13}} \approxeq \frac{m_2{}^* - m_1{}^*}{2m^*} \tag{14.2}$$

gilt, wobei die relative Massendifferenz $\frac{\Delta\,m^*}{2m^*}$ für die *reduzierten Massen* zu nehmen sind. Ist m_3 die Masse des Dampfmoleküls, so gilt für die reduzierte Masse der Isotopen $m_i{}^*$

$$m_i{}^* = \frac{m_i\,m_3}{m_i + m_3}\,. \tag{14.3}$$

Wird m_3 groß gegenüber m_i, so geht $m_i{}^*$ in m_i über, und der Trenneffekt in der ruhenden Gas-Dampf-Mischung wird genau gleich dem Trenneffekt in der Kapillaren. Im allgemeinen wird man also bei dieser Methode darauf Wert legen, einen Dampf mit möglichst hohem Molekulargewicht zu verwenden.

Der Vorteil der Diffusion im Dampf besteht aber nun gerade darin, daß sich durch Einführung einer Konvektionsgeschwindigkeit, die dem Diffusionstransport der Isotopen entgegengesetzt gerichtet ist, der Trenneffekt wesentlich steigern läßt.

Die Transportgleichung für die Gegenstromdiffusion erhalten wir aus (14.1) auf dem gleichen Wege wie (11.15) aus (11.3) erhalten wurde. Hierbei wird der Partialdruck der Isotopenmischung, p_i, durch die Konzentration γ und den Totaldruck p ausgedrückt gemäß

$$p_i = \gamma p \tag{14.4}$$

und wieder der Gesamttransport der Isotopenmischung, $j = j_1 + j_2$, eingeführt, während die Konzentration c die gleiche Bedeutung wie bisher behält. Damit ergibt sich

$$j_1 - j c = -n D_{13} \left[\frac{dc}{dx} + \frac{\Delta m^*}{2m^*} c(1-c) \frac{d \ln \gamma}{dx} \right]. \tag{14.5}$$

Während diese Gleichung im Gebiet kleiner Werte von γ strenge Gültigkeit hat, besteht keine genaue Kenntnis bezüglich einer Korrektur des Koeffizienten $\frac{\Delta m^*}{2m^*}$ für das Gebiet hoher Gaskonzentrationen ($\gamma \to 1$), wie sie in der Nähe einer den Dampf kondensierenden Fläche auftragen. Auf Grund einer elementaren Theorie der *Mehrkomponentendiffusion* ist anstelle des Diffusionskoeffizienten D_{13} hier ein verallgemeinerter Diffusionskoeffizient

$$\tilde{D} = \frac{D_{13} D_{12}}{\gamma D_{13} + (1-\gamma) D_{12}} \tag{14.6}$$

zu setzen, wo D_{12} der *Selbstdiffusionskoeffizient* der Isotopenmischung ist. Der Koeffizient $\frac{\Delta m^*}{2m^*}$ kann als eine erste Näherung für beliebige γ-Werte genommen werden, ist aber mit einer gewissen Unsicherheit behaftet.

Zunächst sei der Fall betrachtet, bei dem die zu trennende Gasmischung in Richtung gegen den Dampfstrom transportiert wird, bei dem also die oben angeführte Ähnlichkeit des Vorganges mit der Molekularströmung bestehen bleibt, wenn man die Wirkung des Dampfes mit der eines „bewegten Diaphragmas" in Parallele setzt. Der Transport j wird durch die Konzentration γ der Gasmischung an den Enden der Trennstrecke bestimmt. Nehmen wir an, daß die Ebene $x = 0$ als Kondensationsebene für den Dampf ausgebildet wird, so daß hier $\gamma \cong 1$ ist, daß die Konvektionsströmung mit der Geschwindigkeit u senkrecht auf sie zu verläuft und daß in der Ebene $x = l$ die relative Gaskonzentration $\gamma = \gamma_1$ vorgegeben ist, dann gilt für den Transport der Isotopenmischung in Richtung gegen die Strömung

$$j = \frac{uN}{q-1}(1 - q\gamma), \tag{14.7}$$

wobei N die Teilchendichte von Gas und Dampf bedeutet und zur Abkürzung

$$\frac{ul}{D} \equiv \ln q \tag{14.8}$$

eingeführt wurde. Sorgt man dafür, daß in der Ebene $x = l$, der Stelle der Entnahme, die Konzentration des Gases $\gamma_1 = 0$ gehalten wird, so tritt der maximale Transport der Gasmischung gegen den Strom auf:

$$j_m = \frac{uN}{q-1} = \frac{ND_{13}}{l} \frac{\ln q}{q-1}. \tag{14.9}$$

Die Auswertung von (14.5) ergibt für den Anreicherungskoeffizienten des gegen den Strom hindurchtretenden Isotopengases

$$\varepsilon_g = \frac{\Delta m^*}{2m^*} \frac{q \ln q}{q-1}. \tag{14.10}$$

Mit zunehmender Dampfgeschwindigkeit, die im wesentlichen dem Kriterium $\ln q$ proportional ist, wächst also ε_g, fällt dagegen der Transport j. Da eine günstige Ausnutzung des Trennelementes stets auf einen Kompromiß zwischen entnommener Menge und Anreicherungsfaktor hinausläuft, empfiehlt es sich daher, $\ln q$ nicht allzu groß zu wählen. Ein Wert von 3 bis 4 kann jedoch durchaus noch wirtschaftlich sein, so daß gegenüber dem Diaphragmenverfahren mit einem über dreimal so großen Anreicherungskoeffizienten im Elementarprozeß gerechnet werden kann.

Aus (14.7) ist ersichtlich, daß $j = 0$ wird, wenn die Konzentration an der Stelle $x = l$ den Wert $\gamma_1 = 1/q$ annimmt; d. h., in diesem Falle kann aus dem betrachteten Element kein Gas mehr entnommen werden, da die Isotopenmischung selbst ruht und allenfalls zwei entgegengesetzte gleiche Ströme der einzelnen Komponenten j_1 und j_2 vorhanden sind, welche bei Erreichen einer bestimmten Gleichgewichtskonzentrationsverteilung ebenfalls verschwinden. Experimentell stellt sich ein solcher Zustand von selbst ein, wenn man jede Gaszufuhr und Abfuhr vermeidet und nur – beispielsweise durch Verdampfen und Kondensieren – die Dampfströmung aufrechterhält. Das Bild dieses Zustandes läßt eine Parallele zum Falle der Diffusion in einer ruhenden Mischung innerhalb eines Kraftfeldes zu. Durch die Wirkung der Dampfströmung wird nämlich eine Partialdruckverteilung der Mischung erzeugt, welche der barometrischen Höhenformel entspricht, ohne daß dabei allerdings die Wechselwirkung zwischen Dampf und Gasmischung der eines konservativen Kraftfeldes entspräche. Das Bild gibt also nur einen qualitativen Vergleich, während die quantitativen Unterschiede durch Vergleiche der Formeln (13.8) und (14.5) ersichtlich sind. Die Integration von (14.5) für den Gleichgewichtsfall $j = 0$ und $j_1 = 0$ führt auf den elementaren Anreicherungskoeffizienten ε_r:

$$\varepsilon_r = \frac{\Delta m^*}{2m^*} \ln q. \tag{14.11}$$

§ 15. Destillation

Stoffe, welche sich in ihrem Aufbau nur dadurch unterscheiden, daß ein bestimmtes Element durch ein anderes Isotop ersetzt ist, zeigen gewisse Unterschiede in ihrem *thermodynamischen Verhalten*, die unter günstigen Bedingungen für Isotopentrennungsprozesse ausgenutzt werden können. So ist z. B. der *Dampfdruck* und die *Konstante des chemischen Gleichgewichtes* von der Isotopenart abhängig. Diese Effekte werden durch die statistische Physik erklärt [U 47-1]. Hierbei tritt als maßgebende Größe die *Nullpunktsenergie* der Schwingung der Atome im Molekülverband sowie der Moleküle selbst im Kristallgitter oder in der flüssigen Phase auf. Die Frequenz dieser Schwingung ist naturgemäß von der Masse abhängig und zeigt dementsprechend einen Isotopieeffekt, der um so stärker in Erscheinung treten wird, je ge-

ringer die Masse des Elementes ist. Außerdem wird sich der Unterschied der Nullpunktsenergien nur dann wesentlich bemerkbar machen, wenn die thermische Energie kT nicht allzu groß im Verhältnis zur Nullpunktsenergie $\frac{1}{2}h\nu_0$ ist. Hieraus ergibt sich, daß der Dampfdruckunterschied mit zunehmender Temperatur in dem Maße, in welchem der klassische *Gleichverteilungssatz* zur Gültigkeit kommt, allmählich verschwinden muß und daß außerdem nennenswerte Effekte nur bei leichten Isotopen zu erwarten sind.

Das theoretische Bild ergibt sich verhältnismäßig übersichtlich für *einatomige Gase*, bei denen nur die Eigenschwingungen in der kondensierten Phase zu berücksichtigen sind. Hierbei zeigt sich allgemein, daß der Dampfdruck des leichten Isotops höher liegt als der des schwereren. Bei Molekülgasen hat man häufig auch den umgekehrten Effekt, was dadurch verständlich ist, daß der Isotopieeffekt an den Eigenschwingungen der Moleküle in der Dampfphase stärker ausgeprägt ist als der entsprechenden Schwingungen der flüssigen Phase. Man beobachtet auch gelegentlich ein Überschneiden der Dampfdrücke als Funktion der Temperatur für zwei Isotope. Die theoretische Berechnung des Dampfdruckverhältnisses ist nur bei genauer Kenntnis der Schwingungsfrequenzen der Moleküle in beiden Phasen möglich und ist in einigen Fällen erfolgreich durchgeführt worden [U 47-1].

Befindet sich eine Flüssigkeit, in der eine bestimmte Isotopenkonzentration c_f sei, im Gleichgewicht mit ihrem Dampf, so ist die Isotopenkonzentration im Dampfraum durch den Trennfaktor f bestimmt, dessen Größe gleich dem Verhältnis der Sättigungsdampfdrücke der isotopenreinen Stoffe p_l und p_s ist, also

$$f = \frac{p_l}{p_s}. \tag{15.1}$$

Dementsprechend ist der Konzentrationsunterschied zwischen Dampfphase und flüssiger Phase

$$c_d - c_f = \Delta c = \varepsilon c_f(1 - c_f), \tag{15.2}$$

wo $\varepsilon = f - 1$ als klein gegen Eins angenommen wird.

Tabelle 6 gibt eine Anzahl von Beispielen für den Trennfaktor verschiedener Isotope bei verschiedenen absoluten Temperaturen.

Tabelle 6.
Trennfaktoren (Dampfdruckverhältnisse) für verschiedene Isotope

T_{abs}	$\frac{H_2}{HD}$	$\frac{HD}{D_2}$	$\frac{H_2O}{D_2O}$	$\frac{H_2O}{HDO}$	$\frac{H_2O^{16}}{H_2O^{18}}$	$\frac{HCl}{DCl}$	$\frac{N_2^{14}}{N_2^{15}}$	$\frac{B^{10}Cl_3}{B^{11}Cl_3}$
22	1,596	1,544						
75							1,009	
300			1,152	1,074	1,011	0,947		0,9965
400			1,034	1,016	1,0036			

Die angeführten Zahlen geben ein anschauliches Bild der Abhängigkeit des Effektes von den Massenverhältnissen und der Temperatur. Bei Wasserstoff ist der Trennfaktor so groß, daß die Anreicherung des *schweren Wasserstoffs* mit einer verhältnismäßig geringen Stufenzahl nach der Methode der *fraktionierten Destillation* möglich

ist. Für seine Anreicherung kann auch die Destillation des gewöhnlichen Wassers bei verhältnismäßig hohen Temperaturen durchgeführt werden. Hierzu sind aber bereits wesentlich größere Stufenzahlen erforderlich. Für die Verbindungen BCl_3 und HCl liegen bei den angegebenen Temperaturen die Dampfdrücke der Komponente mit dem schweren Isotop höher als die für die mit der leichteren.

Bei der Ausnutzung des Trenneffektes in einer Destillationskolonne liegen die Verhältnisse so, daß der Dampf in seiner mittleren Isotopenzusammensetzung von der Gleichgewichtskonzentration abweicht. Die Konzentrationsdifferenz gemäß (15.2) besteht nur unmittelbar an der Oberfläche der Flüssigkeit, so daß ein Konzentrationsgefälle im Dampfraum besteht, das einen Diffusionsstrom des leichter flüchtigen Isotops in der Richtung Flüssigkeit – Dampf verursacht. Ein analoger Gradient kann auch in der Flüssigkeit auftreten, jedoch kann er in der Praxis meist vernachlässigt werden. Durch den *Diffusionswiderstand* ist der Transport der Isotope begrenzt. Für den Transport der leichter flüchtigen Komponente in Richtung Flüssigkeit – Dampf ergibt sich der Ausdruck

$$j_1 = \frac{n D}{l_{\text{eff}}} [\varepsilon c (1 - c) - (c_d - c_f)]. \tag{15.3}$$

Hierin bedeutet wie üblich n die Teilchendichte im Dampf, D den Selbstdiffusionskoeffizienten und l_{eff} eine für den Diffusionswiderstand charakteristische Länge, die durch den apparativen Aufbau, z. B. Art und Größe der Füllkörper und Kriterien der Strömung, bedingt ist. Wir sehen also, daß der Ausdruck (15.3) formal mit dem Ausdruck (12.4) übereinstimmt, obgleich die Ursache für die Trennung nicht in der Diffusion besteht.

Aber auch in den Fällen, wo der Dampfdruckunterschied der Isotope praktisch gleich Null ist, kann durch Destillation ein Trenneffekt erzielt werden, nämlich dann, wenn man die Verschiedenheit der *Verdampfungsgeschwindigkeiten* ausnutzt. Im Gleichgewicht sind Verdampfungsgeschwindigkeit und Kondensationsgeschwindigkeit einander gleich. Letztere ist der mittleren Molekulargeschwindigkeit proportional. Da sich beim Entfernen des Dampfes die Verdampfungsgeschwindigkeit nicht ändert, ist auch sie der mittleren molekularen Geschwindigkeit proportional. Beim *Abdestillieren ins Vakuum* bekommt man also genau den gleichen Trennfaktor wie beim Ausströmen eines Gases durch eine Kapillare ins Vakuum.

Größere Trenneffekte lassen sich erzielen, wenn man eine gewisse Ausgangsmenge einer Isotopenmischung, M_0, bis auf einen sehr kleinen Rest M eindampft. Hierbei reichert sich die schwerer flüchtige Komponente im Rückstand wesentlich stärker an, als dem einfachen Trennfaktor f entspricht. Nach einer von RAYLEIGH abgeleiteten Beziehung gilt

$$\frac{(1 - c)}{(1 - c_0)} \left(\frac{c_0}{c}\right)^{1/f} = \left(\frac{M_0}{M}\right)^{\frac{f-1}{f}}, \tag{15.4}$$

wobei c_0 die Ausgangskonzentration und c die Konzentration der leichter flüchtigen Komponente im Rückstand bedeuten. Wenn ε klein gegen Eins ist, erhält man für den effektiven Trennfaktor f_R

$$f_R = \frac{c_0 (1 - c)}{(1 - c_0) c} = \left(\frac{M_0}{M}\right)^{\varepsilon}. \tag{15.5}$$

§ 16. Chemischer Austausch

Bei der Verwendung von Isotopen als markierte Atome in der chemischen Forschung wird allgemein vorausgesetzt, daß sie in ihrem chemischen Verhalten vollkommen gleichartig sind; das hieße, eine Reaktion nach dem Schema

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \rightleftarrows \mathrm{C} + \mathrm{D} \tag{16.1}$$

sollte ebenso ablaufen wie die Reaktion

$$\mathrm{A}^* + \mathrm{B} \rightleftarrows \mathrm{C} + \mathrm{D}^*, \tag{16.2}$$

wobei die Verbindungen A* bzw. D* sich nur durch den Austausch eines Isotops von den Verbindungen A bzw. D unterscheiden. Wenn auch für die einschlägigen Forschungen die besagte Voraussetzung zulässig ist, so ist sie jedoch nicht streng richtig. Es zeigt sich nämlich, daß die Konstante des chemischen Gleichgewichtes für die Reaktion (16.1),

$$K = \frac{[C][D]}{[A][B]}, \tag{16.3}$$

wo die eingeklammerten Größen die Gleichgewichtskonzentrationen der betreffenden Stoffe bedeuten, nicht genau mit der Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion (16.2) übereinstimmt. Das bedeutet, daß bei einer Reaktion, bei der sämtliche Stoffe der Reaktionen (16.1) und (16.2) beteiligt sind, die Isotopenzusammensetzungen der Stoffe A und D im Gleichgewicht nicht übereinstimmen werden. Es läuft also neben der gewöhnlichen chemischen Umsetzung, dem Austausch von Elementen, noch eine andere Umsetzung, der *Austausch von Isotopen*, ab.

Diesen Vorgang, den man durch die Gleichung

$$\mathrm{A} + \mathrm{D}^* \rightleftarrows \mathrm{A}^* + \mathrm{D} \tag{16.4}$$

darstellen kann, nennt man eine *Austauschreaktion*. Wie man leicht erkennt, ist die Gleichgewichtskonstante dieser Austauschreaktion, K_a, gleich dem Verhältnis der Gleichgewichtskonstanten für die Reaktionen (16.1) und (16.2). Sie gibt direkt das Konzentrationsverhältnis der Isotope in den Stoffen A und D wieder und ist somit gleich dem *Trennfaktor,* der sich im Falle des Gleichgewichtes einstellt. Die Konstante K_a ist nach den Methoden der statistischen Physik berechenbar, sofern die Energiezustände der verschiedenen Moleküle durch spektroskopische Daten erschlossen werden können. Hier besteht ein enger Zusammenhang mit dem oben besprochenen Dampfdruckverhältnis, da ja auch die Isotopenverschiebung bei der Verdampfung als Austauschreaktion einfachster Art angesehen werden kann. In bezug auf Massenabhängigkeit und Temperaturabhängigkeit gilt infolgedessen auch qualitativ für den Austausch das bei der Destillation Gesagte.

Der chemische Austausch kann für die Isotopentrennung mit Vorteil dort angewendet werden, wo die Destillation entweder einen zu kleinen Trennfaktor ergibt oder zu tiefe Temperaturen erfordert. Die wichtigsten Elemente, bei denen nach diesem Verfahren Isotopenanreicherung durchgeführt wurde, sind Wasserstoff, Lithium, Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel. Als Beispiele seien in Tabelle **7** einige Reaktionen mit den dabei auftretenden Trennfaktoren angeführt [U 47-1].

Im Prinzip können Austauschreaktionen zwischen allen möglichen Phasen durchgeführt werden. In der Mehrzahl der angeführten Beispiele handelt es sich um Reaktionen zwischen gasförmiger und flüssiger Phase.

Tabelle 7. Trennfaktoren einiger Reaktionen

Reaktion	K_a	Temperatur [°C]
$HD + H_2O = H_2 + HDO$	3,2	20
$HT + H_2O = H_2 + HTO$	6,26	25
$Li^{6+} + Li^7 = Li^{7+} + Li^6$	1,025	20
$C^{13}N^- + HC^{12}N = HC^{13}N + C^{12}N^-$	1,03	~ 20
$N^{15}H_3 + N^{14}H_4^+ = N^{14}H_3 + N^{15}H_4^+$	1,034	25
$\frac{1}{2}CO_2^{16} + H_2O^{18} = \frac{1}{2}CO_2^{18} + H_2O^{16}$	1,046	~ 20
$S^{34}O_2 + HS^{32}O_3^- = S^{32}O_2 + HS^{34}O_3^-$	1,012	~ 20

In bezug auf die Durchführung und Berechnung eines solchen Prozesses besteht eine weitgehende Parallele zur Destillation. Auch hier gilt für den Isotopentransport eine Gleichung von der Form (15.3). Hierzu ist zwar zu bemerken, daß der Strom j_1 nicht immer durch einen Diffusionswiderstand bestimmt wird, sondern in bestimmten Fällen durch die *Reaktionsgeschwindigkeit*. Dann tritt anstelle des reziproken Diffusionswiderstandes vor der Klammer in (15.3) ein Ausdruck, der durch die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt ist.

Während man bei der Destillation die am Austausch beteiligten Moleküle durch einfaches Verdampfen und Kondensieren von einer Phase in die andere überführen kann, ist der entsprechende Prozeß beim Austauschverfahren wesentlich komplizierter. Hier muß eine chemische Verbindung in eine andere umgewandelt werden, was umständlicher und wegen des Verbrauchs an Chemikalien auch kostspieliger ist. Beispielsweise benutzt man für die Reaktion des Kohlenstoffaustausches neben dem HCN-Gas in der flüssigen Phase eine NaCN-Lösung. Zur Herstellung dieser Verbindung dient Natronlauge. Um dann aus der Lösung das HCN wiederzugewinnen, braucht man Salzsäure. Diese Chemikalien werden also am Eingang und Ausgang einer jeden Trennstufe bzw. Trennsäule ständig verbraucht. Bei der Methode der Anreicherung des Stickstoffs verbraucht man entsprechend Kalilauge und Salpetersäure.

§ 17. Elektrolyse

Bei der *Elektrolyse* des Wassers tritt bezüglich der Entladung der Ionen an der Kathode ein Isotopieeffekt auf, der wegen seines recht großen Trennfaktors für die Herstellung *schweren Wassers* von Bedeutung ist [F 34-1]. Der sich abscheidende Wasserstoff ist, je nach den Bedingungen der Elektrolyse, um einen Faktor 3 bis 12 am leichten Isotop angereichert. Die einfachste Methode, um hochangereichertes

schweres Wasser zu erhalten, besteht demzufolge darin, eine größere Ausgangsmenge gewöhnlichen Wassers bis auf einen kleinen Rest herunterzuelektrolysieren.

Dabei handelt es sich allerdings um sehr extreme Mengenverhältnisse, da das Verhältnis von D/H im natürlichen Wasser nur 1 : 5800 beträgt. Nach der Formel von RAYLEIGH (15.4) kann man abschätzen, daß zur Erzielung einer D-Konzentration von über 99% ein Verhältnis M_0/M von etwa 200 000 erforderlich ist. Auf diese Weise wurde tatsächlich erstmalig von LEWIS und MACDONALD die Menge von 0,1 g D_2O als Rest aus einem 20 l großen Anfangsvolumen hergestellt. Zur wirtschaftlichen Herstellung ist es natürlich notwendig, mehrere elektrolytische Zellen zum Schema einer Kaskade zwischenzuschalten, wie dies bei allen statistischen Methoden notwendig ist. Hierbei wird der abgeschiedene Wasserstoff, der bereits am Deuterium angereichert ist, zu Wasser verbrannt und einer weiteren Elektrolyse unterworfen. Selbst bei rationeller Durchführung ist jedoch der Bedarf an elektrischer Energie für diesen Prozeß außerordentlich groß, so daß er nur dort, wo sehr billige elektrische Energie oder wo vorangereichertes Wasser als Nebenprodukt eines elektrochemischen Prozesses zur Verfügung steht, in großtechnischem Maßstab angewendet wird. Die Elektrolyse kann dagegen mit wirtschaftlichem Vorteil zur Erzeugung höchster Anreicherungen aus Wasser mittlerer Anreicherung angewendet werden, wobei die mittlere Anreicherung durch ein Destillations- oder Austauschverfahren erzielt worden ist.

Die Trennfaktoren bei der Elektrolyse von Verbindungen der Elemente Lithium, Stickstoff, Sauerstoff, Chlor und Kalium sind experimentell untersucht worden. Für die Chloride von Li und K ergab sich ein Trennfaktor 1,055, für die übrigen weniger als 1,01. Eine praktische Anwendung haben diese Prozesse deshalb nicht gefunden.

Von Interesse sind auch eine Reihe von Versuchen, welche eine Trennung auf Grund der verschiedenen *Wanderungsgeschwindigkeiten* der Ionen zum Ziel haben. Die ersten bescheidenen Erfolge konnten bei der Elektrolyse von Salzlösungen erzielt werden. Dabei wurde zur Verstärkung des sehr geringen Elementareffektes das *Prinzip des Gegenstromes* angewandt, welches darin besteht, daß dem Elektrolyten eine Strömungsgeschwindigkeit erteilt wird, welche gerade entgegengesetzt gleich der mittleren Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen ist. Auf diese Weise konnten die Kaliumisotope K^{39} und K^{40} etwa mit dem Trennfaktor 2 angereichert werden.

Als besonders erfolgreich erwiesen sich die Versuche von KLEMM [K 57-2], welcher das gleiche Prinzip auf die Elektrolyse in festen und geschmolzenen Salzen anwandte. Als Beispiel sei die *Schmelzelektrolyse* von Lithiumchlorid zwecks Anreicherung des Isotops Li^7, das als Reaktorkühlmittel von Bedeutung ist, erwähnt. Das geschmolzene Salz befindet sich in einem längeren Rohr, welches noch einen Füllkörper enthält, um Durchmischungen in der Längsrichtung herabzusetzen. Der relative Unterschied der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen der beiden Isotope Li^6 und Li^7 ergab sich experimentell zu $\frac{\Delta u}{u} = 2{,}2\%$. u hängt nur von der Stromdichte ab und kann sehr groß gemacht werden, ebenso also auch Δu. Dadurch, daß der Kathode gerade so viel Chlor zugeführt wird, wie sich an der Anode abscheidet, wird erreicht, daß alle entladenen Lithium-Ionen wieder in LiCl umgesetzt werden, so daß der Elektrolyt gerade mit der gleichen Geschwindigkeit u zurückgeführt wird,

mit der die Ionen relativ zum Elektrolyten zur Kathode wandern. Die beiden Isotope bewegen sich deshalb nicht mehr mit dem Geschwindigkeitsunterschied Δu in der gleichen Richtung zur Kathode, sondern, da ihre mittlere Geschwindigkeit relativ zu den Elektroden Null ist, in entgegengesetzter Richtung, wobei sich das weniger bewegliche, schwerere Li^7 zur Anode hin bewegt, wo es auch entnommen werden kann. Da das Maß der Trennung nur durch die *Rückdiffusion* in der Längsrichtung begrenzt ist, läßt sich der elementare Trenneffekt sehr stark vervielfachen, wobei ein solcher Gegenstromapparat wie eine Trennsäule, welche in § 22 erläutert ist, wirkt. Es konnten Trennfaktoren von über 300 bei ständiger Entnahme erzielt werden.

III. Die Trennstufe

§ 18. Kenngrößen und Systematik

Unter einer *Trennstufe* verstehen wir einen Apparat, der einen Strom einer Isotopenmischung in zwei Teilströme zerlegt, die einen Unterschied in der Isotopenkonzentration aufweisen und der dazu geeignet ist, durch Zusammenschalten mit Apparaten gleicher Art eine Trennanlage mit beliebigem Trennfaktor – *Kaskade* – aufzubauen.

Die charakteristischen Parameter einer Trennstufe sind die Eintrittsstromstärke der zu trennenden Mischung $2Z_0$, das Aufteilungsverhältnis des Stromes in leichte (Z_l) und schwere Fraktion (Z_s) und der totale Anreicherungskoeffizient ε_s, durch den ihr Konzentrationsunterschied gegeben ist. Im Rahmen dieser Darstellung beschränken wir uns auf Stufen, die einen Strom in zwei gleich große Teilströme zerlegen.

In einer Trennstufe lassen sich zwei Räume gegeneinander abgrenzen, der der *leichten* (*I*) und der der *schweren Fraktion* (*II*), wie dies schematisch in Abb. 15 durch eine gestrichelte Linie angedeutet ist. Diese beiden Räume grenzen entweder unmittelbar aneinander, oder sie sind durch ein *Diaphragma*, in dessen Kanälen sich der Trennprozeß abspielt, voneinander getrennt. Sie werden von den Strömen der beiden Fraktionen durchflossen, wobei diese in paralleler oder antiparalleler Richtung gegeneinander orientiert sein können. Für die Verschiebung der Isotopenkonzentration in den beiden Teilströmen auf dem Wege durch die Stufe ist die Größe des Diffusionsanteils des Isotopentransportes $j_1 - jc$ durch die Grenzfläche zwischen den Räumen *I* und *II* maßgebend.

Im Hinblick auf die technische Möglichkeit der Vervielfachung empfiehlt sich eine Einteilung der Trennstufen in zwei Hauptgruppen: solche mit ($j \neq 0$) und solche ohne Querkonvektion ($j = 0$).

Zu der ersten Gruppe gehören z.B. die *Diaphragmen-Stufe*, die *Trenndüse*, die *Gegenstromdiffusionsstufe* mit und ohne Diaphragma, die *elektrolytische Zelle* (Abb. 15a und b). Alle diese Stufen gestatten den Aufbau einer Kaskade aus diskreten Elementen, wie sie im nächsten Abschnitt behandelt wird.

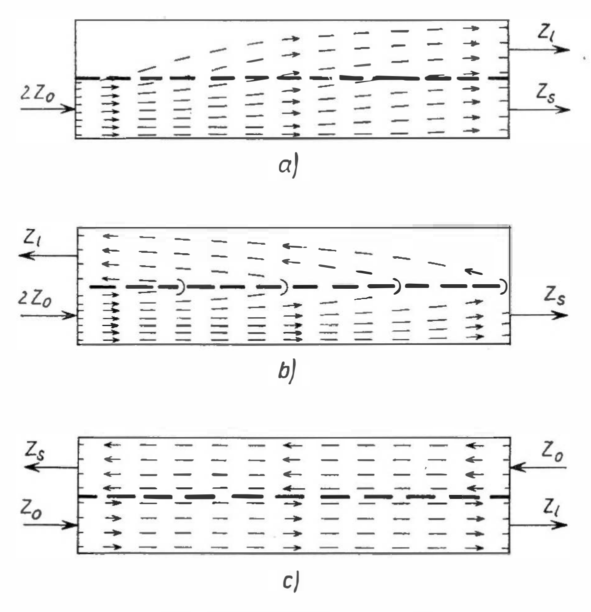


Abb. 15. Trennstufe (schematisch)

Zur zweiten Gruppe (Abb. 15c) gehören die Elemente nach der Methode der *Thermodiffusion*, der *Gegenstromdiffusion*, der *Gleichgewichtsdestillation*, des *chemischen Austausches* und die *Zentrifuge*. Diese Elemente können zwar im Prinzip ebenfalls zu einer solchen Kaskade wie die der ersten Gruppe aufgebaut werden, gestatten aber auch, sofern die Richtungen der Ströme Z_t und Z_s antiparallel sind, die einfache Aneinanderreihung zu einer *Trennsäule* nach dem Prinzip des Trennrohres von CLUSIUS und DICKEL. Diese Art der Vervielfachung bietet durch ihre Einfachheit einen so großen Vorteil gegenüber der ersten, daß von ihr in den Fällen, wo die Möglichkeit gegeben ist, praktisch ausschließlich Gebrauch gemacht wird.

§ 19. Einige praktische Beispiele

Das wichtigste Beispiel einer Trennstufe der ersten Gruppe ($j \neq 0$) ist die Diaphragmenstufe (vgl. Abb. 21). Den Raum *II* stellt hier das Innere eines Diaphragmenrohres dar, durch dessen Poren ein Teil der Isotopenmischung in den Raum *I*, der durch eine Pumpe auf dem niederen Druck p_1 gehalten wird, abströmt. Der Druck p_0 in *II* muß dabei so gewählt werden, daß in den Poren angenähert die Bedingungen der molekularen Strömung erfüllt werden.

Die Diffusion im strömenden Dampf kann auf verschiedene Weise realisiert werden. Abb. 16 zeigt die erste Ausführung einer solchen Trennstufe von HERTZ [H 34-1], bei

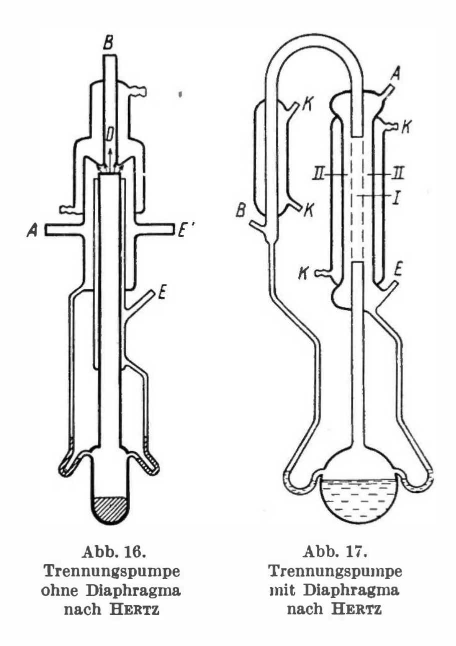


Abb. 16. Trennungspumpe ohne Diaphragma nach HERTZ

Abb. 17. Trennungspumpe mit Diaphragma nach HERTZ

welcher Quecksilberdampf angewendet wird. An den Rand des sich bei D auf den Kondensator hin verbreitenden Dampfstromes wird ein Teil Z_0 der zu trennenden Mischung durch das Rohr E zugeführt, ein weiterer Teil Z_0 durch E'. Der bis in den mittleren Teil des Dampfstrahles hineindiffundierte Anteil Z_l tritt als leichte Fraktion bei B aus der Stufe aus, der schwerer gewordene Rest Z_s bei A. Wesentlich bei diesem Apparat ist, daß er selbst eine Pumpwirkung besitzt, so daß zum Aufbau einer Kaskade keine besonderen Pumpen zwischen den Stufen erforderlich sind.

Eine wesentlich leistungsfähigere neuere Ausführungsform der Stufe nach dem gleichen Grundprinzip zeigt Abb. 17. Die Räume I und II sind hier durch ein Diaphragma getrennt, dessen Poren so bemessen sind, daß in ihnen eine Reibungsströmung stattfindet. Das Diaphragma hat eine rein hydrodynamische Bedeutung, nämlich einen Druckabfall zwischen I und II zu schaffen, der zwar für die Trennung ohne Einfluß, dagegen die für Beförderung des Gases von Stufe zu Stufe von Bedeutung ist. Ein Teil des Dampfes tritt durch das Diaphragma hindurch und kondensiert an der gegenüberliegenden gekühlten Wand. Ein Teil Z_l des Gases, welches bei E der Stufe zugeführt wird, diffundiert gegen den Dampfstrom in den Raum I, wonach es im äußeren (in der Abb. links angeordneten) Kondensator ($\dot{K}$, K) vom Dampf abgetrennt wird und bei B austritt. Der an der leichten Komponente verarmte Teil Z_s des zugeführten Gases tritt bei A aus der Stufe aus. Die Strömungsrichtung kann auch umgekehrt sein. Für die gegen den Dampf hindurchtretenden Ströme gelten bezüglich Menge und Konzentrationsänderung die Gleichungen (14.9) bzw. (14.10).

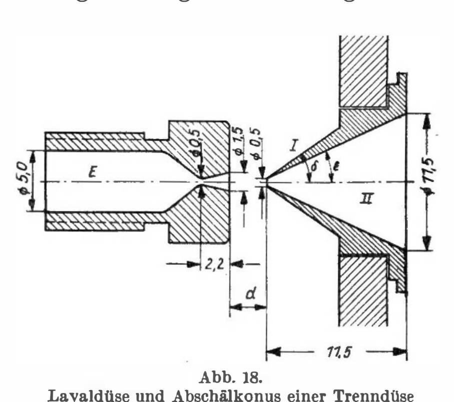


Abb. 18. Lavaldüse und Abschälkonus einer Trenndüse (4fach vergrößert)

Während bei den Gegenstromdiffusionsstufen die Trennung durch Diffusion im Gefälle des Partialdruckes erfolgt, wird bei der Trenndüse ein analoger Effekt durch Diffusion im Totaldruckgefälle ausgenutzt [B 56-1]. Die wesentlichen Bestandteile einer *Trenndüsenstufe* zeigt Abb. 18. Das bei E bei einem Druck von etwa 20 mm Hg eintretende Gas erreicht in der *Lavaldüse* Überschallgeschwindigkeit. Im Raum I wird ein Druck von 1/10 bis 1/100 mm Hg aufrecht-

erhalten. Durch den der Düse gegenüberstehenden Konus wird ein Teil des Strahles „abgeschält". Der äußere in den Raum *I* abgeteilte Teilstrom stellt die leichte Fraktion Z_l, der in den Konus *II* gelangende Teil die schwere Fraktion Z_s dar. Für die Zusammenschaltung solcher Stufen zu einer Kaskade benötigt man also Pumpen mit höherer Druckstufe.

Als Beispiel einer Trennstufe ohne Querkonvektion ($j = 0$) sei die *Zentrifuge* angeführt [G 57-1]. Abb. 19 zeigt eine Ausführungsform mit paralleler Richtung der Ströme von leichter und schwerer Fraktion. Die Gasmenge $2Z_0$ wird zu gleichen Teilen durch die zentrale Bohrung in der Achse und den Hohlraum um die Achse zugeführt. Die Grenze zwischen den Räumen *I* und *II* wird durch die Stromlinien gebildet, die zwischen den beiden Austrittsspalten auf dem Deckel enden. Der maximale Anreicherungskoeffizient ist durch die Formel (13.6) gegeben, wobei für r_1 bzw. r_2 näher zu bestimmende Effektivwerte einzusetzen sind.

Führt man nun die beiden Ströme Z_l und Z_s in antiparalleler Richtung, so kann man durch einfache Verlängerung der Zentrifuge viele Stufen hintereinanderschalten, ohne zwischen den einzelnen Stufen die Ströme durch die Achse hinaus- und hereinführen zu müssen. Am oberen und unteren Ende braucht man die Ströme beider Fraktionen nur kurzzuschließen. Dabei erhält man einen Konzentrationsunterschied, der ein vielfaches des elementaren Effektes beträgt und der sich durch

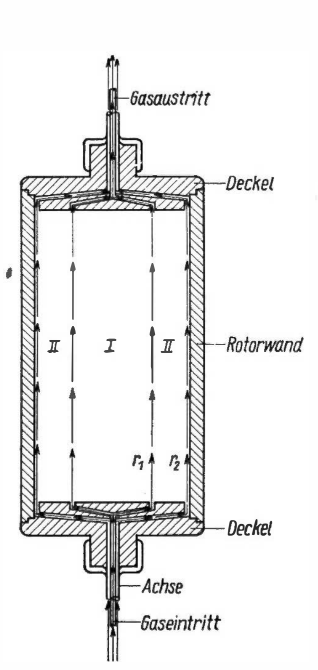


Abb. 19. Einfaches Modell einer Gaszentrifuge mit Parallelströmung

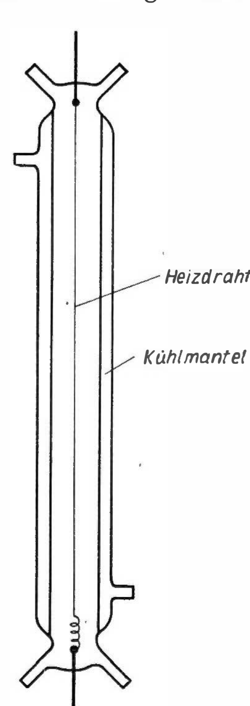


Abb. 20. Thermodiffusionsrohr mit Heizdraht (nach CLUSIUS)

die im folgenden (s. S. 79) zu behandelnde Kaskadengleichung für die Trennsäule berechnen läßt.

Beim Prozeß der *Thermodiffusion* verwendet man in der Praxis entweder ein Rohr mit gekühlter Außenwand, in dessen Mitte ein heißer Draht ausgespannt ist (Abb. 20), oder konzentrische Zylinder, von denen einer gekühlt und der andere erwärmt wird [C 38-1]. Die Ströme Z_l und Z_s bilden sich dann in bekannter Weise durch die thermische Konvektion aus. Bei Destillations- und Austauschkolonnen bilden sich ganz analog hierzu gegeneinanderlaufende Ströme der leichten und schweren Seite auf Grund des Dichteunterschiedes zwischen flüssiger und gasförmiger Phase im Feld der Schwerkraft aus.

Die Definition der Länge einer Trennstufe bei einer solchen Trennsäule scheint zunächst etwas willkürlich. Es wird im folgenden gezeigt werden, daß sich eine sehr nützliche Definition aus der Forderung ergibt, daß der Zusammenhang zwischen Anreicherung und Entnahme aus der Apparatur der gleiche sein soll wie bei einer n-stufigen Kaskade aus diskreten Stufen der Stromstärke Z. Die Länge der Trennstufe (Höhe des theoretischen Bodens bei der Destillationskolonne) hängt dann eindeutig von der vorgegebenen Stromstärke Z ab.

§ 20. Anreicherungskoeffizient der Diaphragmentrennstufe

Als Beispiel betrachten wir den Trennungsvorgang in einer Diaphragmentrennstufe etwas eingehender. Wir wollen annehmen, daß der Druck auf der Austrittsseite der leichten Fraktion genügend niedrig ist und daß es sich um ein *ideales* Diaphragma handelt, so daß wir die Gleichung (11.16) mit $p_1 = 0$ für den Elementareffekt ansetzen können:

$$j_1 - j\,c_0 = j\,\frac{\Delta m}{2m}\,c_0(1 - c_0). \tag{20.1}$$

Legen wir die x-Achse in die Strömungsrichtung des eintretenden Gases und bezeichnen die Stromstärke (pro cm Breite) mit $Z(x)$, die Konzentration im Raum *II* mit $c_0(x)$, so gelten für $Z(x)$ und den Strom der leichten Komponente, $Z c_0$, die Beziehungen

$$\frac{dZ}{dx} = -j; \qquad \frac{d(Z\,c_0)}{dx} = -j_1. \tag{20.2}$$

Hieraus folgt

$$Z\,\frac{d c_0}{dx} = -(j_1 - j\,c_0) = \frac{dZ}{dx}\cdot\frac{\Delta m}{2m}\,c_0(1 - c_0). \tag{20.3}$$

Durch Integration erhalten wir für den Unterschied der Konzentrationen an Eintritts- und Austrittsstelle

$$\Delta c_0 = \frac{\Delta m}{2m}\ln\frac{2Z_0}{Z_s}\,c_0(1 - c_0), \tag{20.4}$$

wo $2Z_0$ die Stromstärke am Eintritt, Z_s die am Austritt bedeuten. Die Konzentrationsänderung der leichten Fraktion ergibt sich aus der Bilanz für die leichte Komponente, so daß sich für den totalen Anreicherungskoeffizienten ε_s der Stufe, wenn $Z_s = (1 - \alpha)2Z_0$ gesetzt wird, ergibt

$$\varepsilon_s = \frac{\Delta m}{2m}\cdot\frac{1}{\alpha}\ln\frac{1}{1 - \alpha}\,. \tag{20.5}$$

Für die Aufteilung in zwei gleiche Ströme ($\alpha = 0{,}5$) folgt

$$\varepsilon_s = \frac{\Delta m}{2m} \cdot 2 \ln 2 = 0{,}69 \frac{\Delta m}{m}. \tag{20.6}$$

Man erkennt aus (20.4), daß der Anreicherungskoeffizient beliebig hohe Werte annehmen kann, wenn $\alpha \to 1$ geht, d.h., wenn fast die gesamte Menge des eintretenden Gases durch das Diaphragma abgepumpt wird. Diese Erscheinung entspricht dem vorher besprochenen *Rayleigh-Effekt.* In der Praxis ist bei der Trennstufe der Trennfaktor dadurch begrenzt, daß die Diffusion in der Längsrichtung, welche in der obigen Ableitung nicht berücksichtigt wurde, das Konzentrationsgefälle herabsetzt. Das angeführte Beispiel bezieht sich auf den einfachsten Fall einer *idealen* Trennstufe. Die Durchführung der analogen Rechnung für einen beliebigen realen Fall mit Hilfe der im ersten Teil angegebenen Gleichungen für den Elementareffekt bietet keine grundsätzlichen Schwierigkeiten.

IV. Vielstufige Apparaturen

§ 21. Die Kaskade aus diskreten Stufen

Eine *Kaskade* entsteht durch Zusammenschalten von Trennstufen in der in Abb. 21 schematisch dargestellten Weise: Jede Stufe führt die an einem Isotop angereicherte Fraktion, beispielsweise die leichte, der rechten Nachbarstufe zu, die verarmte Fraktion der linken, so daß am Eingang jeder Stufe die zwei verschiedenen Fraktionen

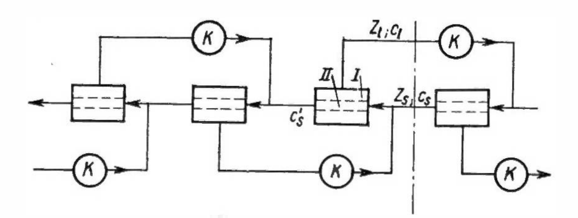


Abb. 21. Kaskade aus diskreten Stufen (schematisch)

der Nachbarstufen vereinigt werden. Der Skizze ist als Beispiel das Diaphragmenverfahren zugrunde gelegt, welches erstmalig von HERTZ in einem Kaskadenschema erfolgreich zur Isotopentrennung verwirklicht wurde. Die leichte Fraktion, welche durch das Trenndiaphragma hindurchgetreten ist, wird hierbei nach rechts weitergeführt. Die Konzentration c des leichten Isotops wird also von Stufe zu Stufe anwachsen. Unter der Voraussetzung, daß der Anreicherungskoeffizient für eine Stufe, ε_s, relativ klein ist, können wir diese Konzentrationsänderung als stetige Funktion der Nummer x der Stufe in der Kaskade darstellen und für den Zuwachs pro Stufe

$\frac{dc}{dx}$ setzen. Beziehen wir uns jeweils auf die Ströme der schweren Fraktion, so haben wir z.B.

$$c_s - c_s' = \frac{dc}{dx}. \tag{21.1}$$

Auf Grund der Charakteristik der Stufe gilt unabhängig von dem Betriebszustand der Kaskade

$$c_l - c_s' = \varepsilon_s c(1 - c), \tag{21.2}$$

so daß sich für den Unterschied der Konzentration der beiden Ströme, welche durch einen Querschnitt in entgegengesetzter Richtung hindurchgehen und somit den Transport durch die Kaskade bestimmen, ergibt

$$c_l - c_s = \varepsilon_s c(1 - c) - \frac{dc}{dx}. \tag{21.3}$$

Wir nehmen an, daß der Zustand in der Kaskade *stationär* sei und daß am rechten Ende die Stromstärke τ des Gasgemisches entnommen werde, wobei dieses bis auf die Endkonzentration $\varkappa$ angereichert sei. Dann ist durch jeden Querschnitt der Kaskade der Gesamtstrom gleich τ und der Transport des leichten Isotops gleich $\tau\varkappa$. Angewandt auf den punktiert gezeichneten Querschnitt, bedeutet dies

$$\tau = Z_l - Z_s; \qquad \tau\varkappa = Z_l c_l - Z_s c_s. \tag{21.4}$$

Aus (21.3) und (21.4) erhalten wir die *Kaskadengleichung für den stationären Zustand:*

$$\tau(\varkappa - c) = Z\left[\varepsilon c(1 - c) - \frac{dc}{dx}\right]. \tag{21.5}$$

Hierbei ist angenommen worden, daß $\tau \ll Z$ ist, was für alle vielstufigen Kaskaden genügend gut erfüllt ist, so daß Z_l und Z_s durch ihren Mittelwert Z ersetzt werden konnten.

Der Fall ohne Entnahme ($\tau = 0$) ergibt den Konzentrationsverlauf

$$\frac{c}{1 - c} = \frac{c_a}{1 - c_a} \exp[\varepsilon_s x] \cong \frac{c_a}{1 - c_a}(1 + \varepsilon_s)^x, \tag{21.6}$$

d.h., der Trennfaktor über x Stufen ist gleich der x-ten Potenz des Trennfaktors einer Stufe. Dies ist die maximale Anreicherung, welche an der Kaskade erzielt werden kann.

Bei vorgegebenem τ, $\varkappa$ und Z kann man durch Integration von (21.5) mit der Anfangsbedingung $c(0) = c_a$ den Konzentrationsverlauf $c(x)$ berechnen und damit die für die geforderte Anreicherung notwendige Stufenzahl bestimmen. Oft ist jedoch die Stufenzahl bereits vorgegeben, und man interessiert sich für die Endkonzentration $\varkappa$ als Funktion der Entnahme τ. In diesem Falle ist $\varkappa$ als Integrationskonstante aufzufassen, welche sich durch die zusätzliche Randbedingung $c(N) = \varkappa$ ermitteln läßt.

§ 22. Die Trennsäule

Unter einer *Trennsäule* soll eine Anordnung verstanden werden, bei der eine Einteilung in Abschnitte möglich ist, wie sie durch Abb. 15c, S. 75, schematisch dargestellt ist; d.h., charakteristisch ist für diesen Trennapparat die Bedingung, daß

durch die Grenzfläche zwischen den Räumen der leichten und der schweren Fraktion hindurch kein Konvektionstransport stattfindet, daß dagegen in den Räumen der beiden Fraktionen entgegengesetzt gerichtete Konvektionsströme Z parallel zu dieser Grenzfläche fließen, durch welche ein Konzentrationsgradient in dieser Richtung entsteht. Wird diese Richtung als die x-Richtung gewählt, so gilt auf Grund der Kontinuität für die Konzentrationsänderung

$$Z \frac{d\bar{c}_1}{dx} = j_1 = \frac{\overline{nD}}{l_{\text{eff}}} [\varepsilon_{\text{eff}}\, \bar{c}_0 (1 - \bar{c}_0) - (\bar{c}_1 - \bar{c}_0)]. \tag{22.1}$$

Hierbei wurde als Beispiel für j_1 die Gleichung (12.6) für die Thermodiffusion unter Berücksichtigung von (12.4) zugrunde gelegt, wobei jedoch anstelle von c_1 und c_0, den Konzentrationen an den Grenzflächen, die Mittelwerte in den Strömen der leichten und schweren Fraktion, $\bar{c}_1$ und $\bar{c}_0$, gesetzt wurden, demzufolge l durch l_{eff} und ε_T durch ε_{eff}, den effektiven Anreicherungskoeffizienten für die effektive Trennstrecke l_{eff}, einzusetzen sind. Wir können aber unserer Anschauung auch die Gleichung (15.3) für die Destillation zugrunde legen.

Die Transporte in der Längsrichtung sind hier analog zu (21.4) anzugeben, jedoch ist zu beachten, daß zu dem Konvektionstransport des leichten Isotops noch ein Diffusionsanteil hinzukommt, der dem Konvektionsanteil entgegengerichtet ist und somit die Trennung der Säule verschlechtert. Setzen wir diesen Transport gleich $-R\frac{d\bar{c}}{dx}$ mit

$$R = \overline{nD}\, F, \tag{22.2}$$

wobei F den Querschnitt der Säule und $\overline{nD}$ den über den Querschnitt gemittelten Wert von nD bedeuten, so erhalten wir für den Transport des leichten Isotops die Beziehung

$$\tau(\varkappa - c) = Z(\bar{c}_1 - \bar{c}_0) - R\frac{d\bar{c}}{dx}. \tag{22.3}$$

Durch Eliminieren von $\bar{c}_1 - \bar{c}_0$ aus (22.1) und mit Hilfe von (22.3) und nach Einführung eines neuen x-Maßstabes x^* gemäß

$$x^* \left(\frac{Z}{S} + \frac{R}{Z}\right) = x,$$

wobei

$$S = \frac{\overline{nD}}{l_{\text{eff}}} \tag{22.4}$$

gesetzt wurde, kommen wir zu der Gleichung

$$\tau(\varkappa - c) = Z\left[\varepsilon_e\, c(1 - c) - \frac{dc}{dx^*}\right]. \tag{22.5}$$

Wir haben also für die Trennsäule die Gleichung (21.5) der gewöhnlichen Kaskade erhalten, wenn wir einen Abschnitt von der Länge

$$L = \frac{Z}{S} + \frac{R}{Z} \tag{22.6}$$

als die *Länge einer Einzelstufe* definieren.

Damit eine möglichst große Anreicherung im Falle ohne Entnahme erzielt wird, muß man die Stufenlänge L möglichst klein machen, so daß eine möglichst hohe Stufenzahl für eine gegebene Länge der Trennsäule herauskommt. Dies erreicht man, indem man die Konvektionsstromstärke Z so einrichtet, daß L ein Minimum wird, nämlich durch

$$L = \sqrt{R S}. \tag{22.7}$$

Infolge der Druckabhängigkeit des Konvektionsstromes Z im Thermodiffusionsrohr kann man z.B. durch Wahl des passenden Druckes für ein gegebenes Trennrohr die Bedingung (22.7) erfüllen. Wenn es sich um die Produktion von möglichst viel angereichertem Material handelt, ist es günstiger, Z größer einzustellen, da hierdurch der Einfluß der *Rückdiffusion*, der einer inneren Entnahme entspricht, vermindert wird.

Die *Trennsäule* hat also gegenüber der *klassischen Kaskade* neben dem Vorteil des einfacheren Aufbaues auch noch den der Variabilität der Stufenzahl bei einer gegebenen Anordnung. Dieses Prinzip der vielstufigen Anordnung ist für die Isotopentrennung zuerst bei der Thermodiffusion von CLUSIUS und DICKEL angewendet worden und wird heute auch bei Destillations- und Austauschkolonnen, bei der Gegenstromdiffusion und bei der Zentrifugierung zur Anwendung gebracht.

§ 23. Optimale Kaskade

Zur Lösung einer bestimmten Trennaufgabe können die verschiedensten Kaskaden, solche mit konstantem Z und solche mit veränderlichem $Z(x)$ benutzt werden. Dabei ist die Summe aller Z-Werte für sämtliche Stufen ein Maß für den Leistungsaufwand. Die *optimale Kaskade* ist durch den *minimalen Leistungsaufwand* für eine bestimmte Trennaufgabe charakterisiert. Wir haben also die Funktion $Z(x)$ so zu bestimmen, daß der Ausdruck

$$\int_0^N Z(x)\,dx = \int_{c_a}^{\varkappa} \frac{Z(c)\,dc}{dc/dx} \tag{23.1}$$

ein Minimum wird. Nach Einsetzen von $Z(c)$ aus Gleichung (21.5) ist zu ersehen, daß dieses Minimum eintritt, wenn ein Konzentrationsverlauf erzielt wird, bei dem die Bedingung

$$\frac{dc}{dx} = \frac{1}{2}\,\varepsilon_s\, c\,(1-c) \tag{23.2}$$

erfüllt ist. Für die Funktion $Z(c)$ folgt daraus

$$Z_i(c) = \frac{2\,\tau(\varkappa - c)}{\varepsilon_s\, c(1-c)}, \tag{23.3}$$

so daß sich auch $Z_i(x)$ leicht bestimmen läßt.

Bei der optimalen Kaskade ist also die Anreicherung pro Stufe gerade halb so groß wie im Falle ohne Entnahme, d.h., man benötigt bei optimaler Ausnutzung einer Kaskade diesem Fall gegenüber gerade doppelt so viele Stufen. Ein Beispiel des Verlaufs von $Z_i(x)$ für eine Kaskade, die in der Zeiteinheit die Menge $\tau = 1$ eines Gemisches von der Ausgangskonzentration $c_a = 0{,}01$ auf die Endkonzentration $k = 0{,}95$

anreichert, wobei der Anreicherungskoeffizient $\varepsilon_s = 0{,}01$ angesetzt wurde, zeigt Abb. 22. Hierbei ist außerdem angenommen, daß das Produkt den Verarmungsteil der Kaskade mit der Konzentration $k' = 0{,}005$ verläßt, so daß hier die Entnahme $\tau' = 188$ beträgt und somit eine Einspeisung von 189 Mengeneinheiten der Ausgangsmischung notwendig ist. Die Stromstärke in der ersten Stufe hat dabei den

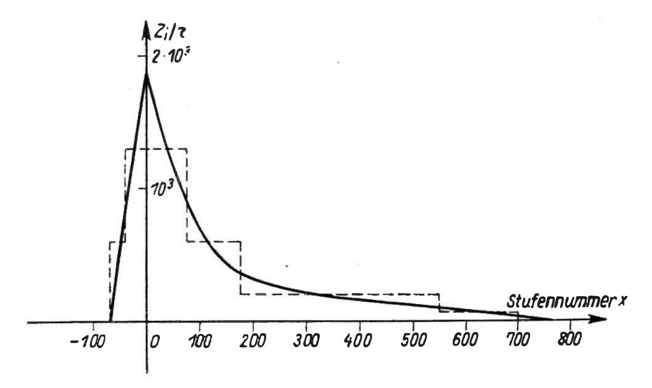


Abb. 22. Verlauf der Trennstufengrößen für ideale (—) und reale (- - -) Kaskade ($\varepsilon_s = 10^{-2}$; $c_a = 10^{-2}$; $k = 0{,}95$; $k' = 0{,}5 \cdot 10^{-2}$; $c = 1$)

Wert $Z_i = 19\,000$, d.h., ihr Durchsatz beträgt etwa das 200fache der Stromstärke, mit der die Kaskade gespeist wird. Bei der technischen Ausführung der Anlage kann die Kaskade etwa gemäß der punktierten Kurve aus Abteilungen mit konstanten Z-Werten aufgebaut werden, wobei der technische Leistungsaufwand nur mit wenigen Prozenten höher zu liegen braucht als der ideale.

Die Berechnung des mit 2 multiplizierten Ausdruckes (23.1) für die Anreicherungsseite führt nach Einsetzen der Ausdrücke für $Z(c)$ und $\frac{dc}{dx}$ aus (23.2) und (23.3) auf

$$M_a = \frac{8\tau}{\varepsilon_s^2} \int_{c_a}^{\varkappa} \frac{(\varkappa - c)\,dc}{c^2(1-c)^2} = \frac{8\tau}{\varepsilon_s^2} \cdot \Phi(\varkappa, c_a). \tag{23.4}$$

Dividieren wir die Größe M_a durch $2Z_0$, den Durchsatz einer bestimmten Stufe, so erhalten wir die Anzahl N_a solcher Stufen, die notwendig wäre, um die gesamte Trennleistung der Kaskade zu ergeben, nämlich

$$N_a = \frac{4\tau}{\varepsilon_s^2 Z_0} \cdot \Phi(\varkappa, c_a). \tag{23.5}$$

Sinngemäß können wir diese Gleichung so lesen, daß $\tau \cdot \Phi(\varkappa, c_a)$ ein Maß der für die Anreicherung geforderten *Trennleistung* darstellt, $\frac{Z_0 \varepsilon_s^2}{4}$ dagegen ein Maß für die Trennleistung dieser einzelnen Stufe. Der Wert einer Trennstufe ist also proportional ihrem Durchsatz Z und dem Quadrat ihres Anreicherungskoeffizienten ε_s. Die wirtschaftlichste Trennstufe ist die, bei welcher ein maximaler Wert des Ausdruckes

$$W = \frac{Z\,\varepsilon_s^2}{A} \tag{23.6}$$

erhalten wird, wobei A den energetischen *Leistungsaufwand* für den Betrieb der Trennstufe bedeutet.

Für den Vergleich der *Wirtschaftlichkeit* verschiedener Methoden ist der Ausdruck (23.6) ein sehr wichtiges Kriterium. Natürlich gibt es auch Fälle, wo die maximale Trennleistung $Z_0 \varepsilon_s^2$ ohne Rücksicht auf den Aufwand gefordert wird, und auch solche, wo ein Maximum von $Z \varepsilon_s$ oder von ε_s selbst angestrebt wird. Die Funktion $\Phi(\varkappa, c_a)$ wird die *Wertfunktion* genannt, da sie unabhängig von den Daten des angewendeten Trennverfahrens ein Maß für den Aufwand im *idealen Kaskadierungsprozeß* darstellt und somit den Wert der Mengeneinheit des Produktes, welches von der Konzentration c_a auf die Konzentration $\varkappa$ angereichert wurde.

§ 24. Kaskaden aus Teilkaskaden

Wenn es sich um die Durchführung eines vielstufigen Prozesses handelt, wird man im allgemeinen nicht eine einfache Kaskade, sondern ein System von mehreren Kaskaden bzw. Trennsäulen aufbauen. In Abb. 23 ist eine Zusammenschaltung von mehreren Trennsäulen dargestellt. Um eine möglichst gute Anpassung an die Bedingungen der idealen Kaskade zu erhalten, wird man die Säulen im allgemeinen nicht gleichartig dimensionieren, wie dies aus der Abbildung ersichtlich ist, sondern für die Abschnitte mit zunehmender Anreicherung kleinere Durchmesser wählen. Man erzielt dadurch nicht nur eine bessere Ökonomie, sondern auch, was bei Laboratoriumsanlagen von viel größerer Bedeutung sein kann, wegen der geringeren Menge des in der Kaskade anzusammelnden angereicherten Materials eine geringere *Einstellzeit.* Bei Ausführung der Anlage aus gleichartigen Säulen kann man die Konvektionsstromstärke in den ersten Säulen im Vergleich zu der in den letzten entsprechend groß machen, wodurch man ebenfalls eine Abstufung im Sinne der idealen Kaskade erreicht.

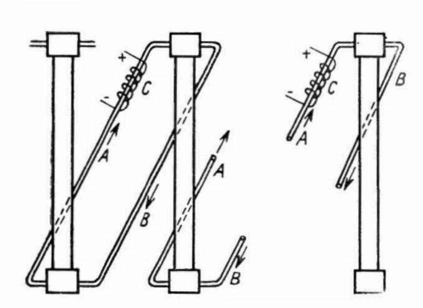


Abb. 23. Zusammenschaltung von Trennsäulen

Die Ströme, welche das obere Ende einer Säule mit dem unteren der nächsten verbinden, werden in dem Beispiel der Abb. 23 durch thermische Konvektion erzeugt. Diese Ströme müssen stärker sein als der Konvektionsstrom innerhalb der größeren der beiden verbundenen Säulen, damit kein merklicher Konzentrationsabfall zwischen den Säulen entsteht. Im übrigen können diese Ströme beliebige Werte haben, sie können auch zeitlich veränderlich sein („*Gasschaukel*" nach CLUSIUS) und durch beliebige Mittel hervorgerufen werden.

In Abb. 24 ist der schematische Aufbau einer Anlage von drei Kaskaden aus einzelnen Stufen gezeigt. Hierbei sind vier verschiedene Größen von Trennstufen angewendet worden. Durch passende *Abstufung* jeder einzelnen *Teilkaskade* und richtige Festlegung der Entnahmeströme zwischen den Kaskaden kann man eine sehr weit-

gehende Annäherung an die optimale Dimensionierung erreichen. Die Tatsache, daß jede einzelne Kaskade ein vollkommen von den anderen unabhängiges, betriebsfähiges Gebilde ist, bringt den Vorteil, daß beim Ausfall einer Teilkaskade aus betriebstechnischen Gründen nur relativ geringe Produktionsverluste eintreten. Da jede einzelne Kaskade im Vergleich zur gesamten Anlage nur eine geringe Einstellzeit hat, kann man beim Aufbau einer großen Anlage durch aufeinanderfolgende Inbetriebnahme der einzelnen Kaskaden vor Fertigstellung der gesamten Anlage unter Umständen erhebliche Zeit einsparen.

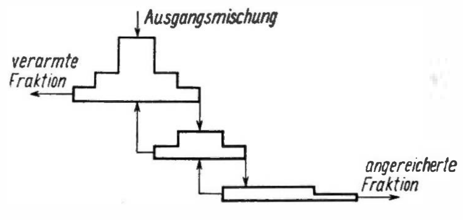


Abb. 24. Trennanlage aus drei Teilkaskaden

V. Die elektromagnetische Trennmethode

Den *elektromagnetischen Isotopentrennapparaten* liegen die gleichen physikalischen Prinzipien zugrunde wie den *Massenspektrometern*, die im Bd. I ausführlich behandelt worden sind. Daher genügt es an dieser Stelle, nur auf die speziellen Probleme einzugehen, die durch die Anforderungen eines möglichst großen Materialdurchsatzes bei gleichzeitig guter Trennung auftreten.

Die Ströme, die bei gewöhnlichen Massenspektrometern angewendet werden, sind so gering, daß sie nur einer Materialmenge von 10^{-12} bis 10^{-9} g pro Stunde entsprechen und daher mit ihnen erst nach Jahren wägbare Mengen von Isotopen gewonnen werden könnten.

Zum Bau eines wirksamen magnetischen Isotopentrenners sind im wesentlichen drei neue Aufgaben zu lösen: die Entwicklung von Ionenquellen mit außerordentlich hohen Ionenströmen, von Auffängern mit möglichst verlustfreier Sammlung der entladenen Ionen und die Fokussierung von Ionenstrahlen hoher Stromdichte.

Wenn auch die an ein solches Gerät gestellten Anforderungen bezüglich des *Auflösungsvermögens* nicht sehr hoch sind – es genügt, um die größten Massen (von etwa 250) einwandfrei zu trennen, eine Auflösung von etwa 10^3 –, so bietet dennoch die Realisierung dieser Forderung in Anbetracht der außergewöhnlich hohen *Intensität* der Strahlen Schwierigkeiten. Diese Ströme bedingen nämlich eine so hohe *Raumladungsdichte*, daß die zwischen den einzelnen Ionen wirkenden Kräfte bereits zu einer erheblichen Strahlenverbreiterung und damit zu einer Verschlechterung der Fokussierung führen würden, wenn nicht besondere Maßnahmen dagegen getroffen würden. Einerseits kann man die Wirkung der Raumladung bei der Berechnung der Teilchenbahnen berücksichtigen; die wichtigste und erfolgreichste Maßnahme, die Zerstörung der Fokussierung zu verhindern, ist jedoch die Einbringung von langsamen Elektronen in den Strahl, welche die Raumladung kompensieren.

Die gewünschten sehr hohen Ionenströme aus der Ionenquelle erreicht man einmal durch Anstreben möglichst hoher Ionenstromdichten in geeignet konstruierten

Quellen, andererseits durch Ausbildung einer möglichst großen Emissionsfläche. Beim gewöhnlichen Massenspektrometer ist die Austrittsfläche der Ionenquelle verhältnismäßig klein, was die Fokussierung sehr vereinfacht. Bei großflächigen Ionenquellen sind dagegen für die Fokussierung spezielle Formen des Magnetfeldes erforderlich.

Was das *Auffängersystem* anbetrifft, so besteht hier die Gefahr, daß das angesammelte Material durch das ständige starke Ionenbombardement zerstäubt wird. Es ist also für eine Trennanlage notwendig, besondere Auffangkammern zu konstruieren, welche diesen Effekt zu unterdrücken gestatten. Hierbei spielt die Verwendung besonderer Materialien für die Auffangtaschen unter Umständen eine wichtige Rolle. Gase kann man direkt aus der Auffangkammer abpumpen oder in gut entgaste Metalloberflächen einschießen.

Bereits 1934 gelang es SMYTHE, RUMBAUGH und WEST [S 34-1] durch Ausnutzung einer großflächigen Ionenquelle und der Fokussierung in einem kreisförmig umrandeten Magnetfeld Trennleistungen bis zu 10^{-4} g pro Stunde zu erreichen. J. KOCH und B. BENDT-NIELSEN [K 44-1] lassen die Ionen in einem homogenen Magnetfeld um 90° ablenken. Als Ionenquelle dient ein Kapillarbogen. Bemerkenswert ist, daß der Strahl durch eine Hilfsspannung, welche den Spannungsschwankungen der Beschleunigungsspannung proportional ist, so gesteuert wird, daß er trotz nichtkonstanter Beschleunigungsspannung stets auf die gleiche Stelle fokussiert wird. Während des zweiten Weltkrieges wurde die magnetische Trennmethode für die Abtrennung des U-Isotopes 235 in großtechnischem Maßstab entwickelt. E. LAWRENCE und seine Mitarbeiter benutzten für die Entwicklung eines solchen Trenners hoher Leistung einen Riesenmagneten, welcher ursprünglich für das Berkeley-Zyklotron vorgesehen

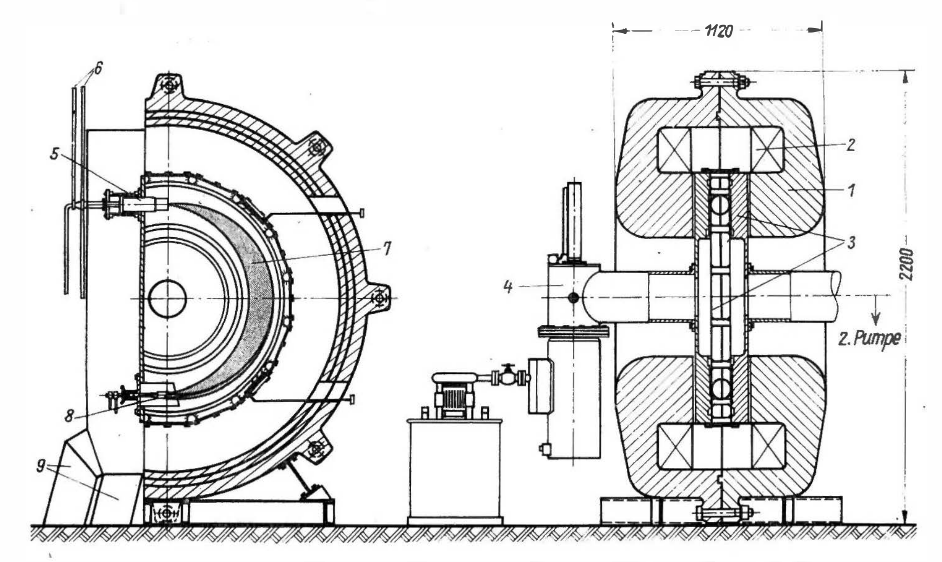


Abb. 25. Magnetischer Trenner der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

(1 Magnetjoch, 2 Wicklungen, 3 Vakuumkammer, 4 Vakuumpumpstutzen, 5 Ionenquelle, 6 Zuführungsleitungen für die Ionenquelle, 7 Ionenbündel, 8 Auffänger, 9 Stutzen für die Luftkühlung)

war. Die Abmessungen dieses Magneten (Polschuh-Durchmesser 4,67 m, Abstand 1,83 m) gestatten, mehrere Ionenstrahlen gleichzeitig in einem Magneten zu verwenden.

Die Resultate dieser Entwicklung übertrafen alle bis dahin bekannten Entwicklungen auf diesem Gebiet erheblich. Es wurden Trennanlagen nach diesem Prinzip, dem sog. *Calutron*, aufgebaut, welche eine fabrikmäßige Herstellung von mehreren kg U^{235} pro Tag gestatteten. Hierbei wurde die Trennung in mehreren Stufen durchgeführt und schwach angereichertes Uran verwendet, weil sich hierbei nicht nur die Reinheit des Endproduktes, sondern auch die Produktionsgeschwindigkeit günstig erhöhte. Der Aufwand bei der elektromagnetischen Methode ist jedoch größer als bei der Diffusionsmethode, so daß im weiteren Verlauf der Entwicklung die magnetischen Trennanlagen nur noch für Isotopentrennung im mittleren Maßstab für wissenschaftliche Zwecke angewendet wurden. Heute verfügen viele Institute über magnetische Laboratoriums-Trennanlagen (Abb. 25). Eine große Anzahl von Isotopen ist in Harwell nach dieser Methode getrennt worden. Eine moderne Anlage großer Leistung wurde von BERNAS [B 53-1] beschrieben. Der Ionenstrahl wird hier um 60° abgelenkt. Die Ionenquelle ergibt mehr als 10 mA, so daß Mengen getrennter Isotope von $4 \cdot 10^{-4}$ bis $4 \cdot 10^{-3}$ g pro Stunde gewonnen werden können.

LITERATUR

[B 53-1] BERNAS, R., Journal Phys. et Radium **14**, 34 (1953)

[B 56-1] BECKER, E. W., and R. SCHÜTTER, Z. Naturfschg. **11a**, 679 (1956)

[B 57-1] BARWICH, H., Proc. Intern. Symposium on Isotope Separation, Amsterdam 1957, Kap. 47

[B 57-2] BECKER, E. W., Proc. Intern. Symposium on Isotope Separation, Amsterdam 1957, Kap. 48

[C 38-1] CLUSIUS, K., u.a., Z. Naturfschg. **11a**, 702, 709 (1956)

[F 34-1] FRERICHS, R., Ergebn. exakt. Naturwiss. **13**, 257 (1934)

[G 57-1] GROTH, W., Proc. Intern. Symposium on Isotope Seperation, Amsterdam 1957, Kap. 62

[H 32-1] HERTZ, G., Z. Physik **79**, 108, 700 (1932)

[H 34-1] HERTZ, G., Z. Physik **91**, 810 (1934)

[J 46-1] JONES, R. C., and W. H. FURRY, Rev. of Mod. Phys. **18**, 151 (1946)

[K 09-1] KNUDSEN, M., Ann. d. Physik **28**, 75 (1909); **35**, 389 (1911)

[K 44-1] KOCH, J., und B. BENDT-NIELSEN, Kgl. Danske Vid. Selsk. Mat.-Fys. Medd. **21**, 8 (1944)

[K 57-1] KRONENBERGER, H., Proc. Intern. Symposium on Isotope Separation, Amsterdam 1957, Kap. 39

[K 57-2] KLEMM, A., Proc. Intern. Symposium on Isotope Separation, Amsterdam 1957, Kap. 19
HEYMANN, D., Proc. Intern. Symposium on Isotope Separation, Amsterdam 1957, Kap. 46

[S 34-1] SMYTHE, W. R., u. a., Phys. Rev. **45**, 724 (1934)

[U 47-1] UREY, G. H., Journ. of Chem. Soc. 562 (1947)

WEITERFÜHRENDE LITERATUR

BENEDICT, M., Multistage seperation processes, Chem. Eng. Progress **43**, 41 (1947)

COHEN, K., Theory of isotope seperation, New York 1951

RIETZLER, W., und W. WALCHER, Kerntechnik 2. 3. (E. W. BECKER), Stuttgart 1958

C. THEORIE DER THERMODYNAMISCHEN ISOTOPIEEFFEKTE

VI. Grundlagen der Thermodynamik und statistischen Mechanik von Isotopensystemen Physikalische Isotopieeffekte

§ 25. Einleitung

Unter *Isotopieeffekte* versteht man im allgemeinen alle Unterschiede im Verhalten von isotopen Atomen, von Molekülen verschiedener Isotopenzusammensetzung oder von Systemen aus solchen Atomen oder Molekülen, soweit sie durch *Massenunterschiede der Isotope* verursacht werden. Erscheinungen, die z.B. auf Verschiedenheiten der Kernspins oder der Anregungszustände der Kerne beruhen, werden damit nicht erfaßt. *Thermodynamische Isotopieeffekte* insbesondere treten in thermodynamischen Systemen im weitesten Sinne auf, d.h. in Systemen, die aus sehr vielen Atomen oder Molekülen bestehen und in denen irreversible Prozesse – Transportprozesse wie Diffusion, Wärme- und Elektrizitätsleitung und Relaxationsprozesse wie chemische Reaktionen – ablaufen können.

Die Theorie der thermodynamischen Isotopieeffekte ist also die Theorie des Einflusses allein der Massen der Isotope auf die Erscheinungen der physikalischen und der chemischen Thermodynamik; sie ist folglich in gleicher Weise für Systeme mit stabilen (vgl. Kap. G) wie mit radioaktiven Isotopen (vgl. Kap. E) gültig.

Die klassische phänomenologische Thermodynamik (die Thermodynamik im engeren Sinne) ist nicht in der Lage, für Isotopensysteme und überhaupt für irgendwelche konkret vorliegenden Systeme spezielle Aussagen zu machen, etwa über die Werte von thermodynamischen Funktionen oder von Transportkoeffizienten. Vielmehr liefert sie nur allgemeine Beziehungen zwischen physikalischen Größen. Die zahlenmäßige Berechnung von thermodynamischen Funktionen und Stoffkonstanten und ins einzelne gehende theoretische Untersuchungen zählen zu den Aufgaben der statistischen Mechanik – auch statistische Thermodynamik oder statistische Physik genannt – einschließlich der kinetischen Gastheorie. Die Theorie der thermodynamischen Isotopieeffekte ist damit im wesentlichen ein *Teilgebiet der statistischen Mechanik*. Die Formeln der allgemeinen Statistik werden hierbei oft vereinfacht, da ja nur der Einfluß der Teilchenmassen untersucht wird. Andererseits ist die Verwendung der *Quantenstatistik* unumgänglich (außer in Teilen der kinetischen Gastheorie); die klassische Statistik liefert trotz der Massenabhängigkeit ihrer

Formeln im allgemeinen keine Isotopieeffekte und ist daher zur Beschreibung von Isotopensystemen ungeeignet.

Wie in der phänomenologischen Thermodynamik, hat man auch in der statistischen Mechanik die Theorie der *Gleichgewichte* und die Theorie der *irreversiblen Prozesse* zu unterscheiden. Während die Statistik der Gleichgewichte für Gase und in den Grundlagen auch für alle anderen Systeme hinreichend ausgebaut ist, befindet sich die statistische Theorie irreversibler Prozesse wegen prinzipieller und rechnerischer Schwierigkeiten noch in voller Entwicklung. Das gilt insbesondere für die kinetische Gastheorie von mehratomigen Molekülen und für die statistische Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeiten. Beispielsweise sind die Theorie der Thermodiffusion in Isotopengemischen und die Theorie der Geschwindigkeiten von Isotopenaustauschreaktionen noch nicht auf einem befriedigenden Stand. Daher sollen diese Gebiete nur gestreift werden. Dagegen ist die Berechnung von Isotopieeffekten in der chemischen Reaktionskinetik, also die Bestimmung der Unterschiede der Geschwindigkeitskonstanten von gleichartigen Reaktionen mit Molekülen verschiedener Isotopenzusammensetzung, oft zuverlässig durchführbar.

Der Nutzen der statistischen Mechanik von Isotopensystemen liegt einmal in der Möglichkeit eines tieferen theoretischen Verständnisses vieler Erscheinungen auf den Gebieten der Physik und Chemie, weiter auch der Geologie sowie der biologischen und medizinischen Forschung. Zum anderen ermöglicht sie vor allem die praktische Vorausberechnung oder wenigstens Abschätzung von Isotopieeffekten, die in vielen Fällen auf experimentellem Wege nur mit großem apparativem und zeitlichem Aufwand zu untersuchen sind. Das ist z.B. bei der Suche nach neuen *Isotopentrennverfahren* von großer Bedeutung.

Im folgenden werden Moleküle, die sich in ihrer Isotopenzusammensetzung in irgendeiner Weise unterscheiden, allgemein als *isctope Moleküle* bezeichnet, und zwar in Erweiterung des Begriffs „isotop“ und in Anlehnung an den sowjetischen wie den englischen bzw. amerikanischen und den französischen Sprachgebrauch. Isotope Moleküle sind z.B. $C^{12}O_2^{16}$, $C^{12}O^{16}O^{18}$, $C^{12}O_2^{18}$, $C^{13}O_2^{16}$ usw., aber auch $N^{14} \equiv N^{15} = O^{16}$ und $N^{15} \equiv N^{14} = O^{16}$. Moleküle, die seltene stabile Isotope (D, N^{15}, O^{18} usw.) oder radioaktive Isotope (T, $C^{\cdot 1}$ usw.) enthalten, werden auch *isotopensubstituiert* genannt. Wenn von statistischen oder thermodynamischen Größen isotoper Moleküle gesprochen wird, sind einatomige Moleküle, also Isotope selbst, stets mit einbezogen, falls sie nicht durch den Zusammenhang ausgeschlossen werden.

Neuere zusammenfassende Berichte über die Theorie von thermodynamischen Isotopensystemen oder Teilgebiete von ihr stammen von UREY [U 47-1] (Dampfdruckgleichgewichte, chemische Austauschgleichgewichte), ROGINSKI [R 56-1] (chemische Systeme), BIGELEISEN und WOLFSBERG [B 58-1] (chemische Reaktionskinetik) u.a. [B 57-1], [V 60-1]. Eine ausführlichere Darstellung der allgemeinen Grundlagen der statistischen Mechanik findet sich z.B. bei MÜNSTER [M 56-1] oder FOWLER und GUGGENHEIM [F 52-1].

§ 26. Der Begriff der Zustandssumme

Es werden zuerst einige einfache Grundbegriffe der Statistik dargelegt, soweit sie für das Verständnis der Theorie von Isotopensystemen von Bedeutung sind. Der einfachste mögliche Ausgangspunkt für statistisch-thermodynamische Untersuchungen ist die *Zustandssumme.* Die Zustandssumme Q eines Moleküls (in einem idealen Gas) ist definiert durch

$$Q = \sum_l e^{-\frac{\varepsilon_l}{kT}}; \tag{26.1}$$

hierin ist ε_l die Gesamtenergie (Translationsenergie, Rotationsenergie usw., s.u.) des Moleküls in einem bestimmten Zustand – also ein Eigenwert der Schrödinger-Gleichung des Moleküls –, und l bedeutet einen Satz von Quantenzahlen, durch die dieser Zustand charakterisiert wird; wie üblich ist k die Boltzmann-Konstante, T die absolute Temperatur. Zu summieren ist über sämtliche nach der Quantenmechanik möglichen Zustände des Moleküls.

Es können jeweils einige ε_l-Werte, die zu verschiedenen Sätzen l gehören, untereinander gleich sein. Werden die Energieeigenwerte mit einem einzigen Index n („Hauptquantenzahl") durchnumeriert und tritt dann der Eigenwert ε_n gerade g_n-mal auf, so wird aus (26.1)

$$Q = \sum_{n=0}^{\infty} g_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}. \tag{26.2}$$

Der Eigenwert ε_n heißt *g_n-fach entartet;* die Größe g_n ist das *statistische Gewicht* des Eigenwertes ε_n bzw. des Zustandes mit der Energie ε_n.

Entsprechend wird die *Zustandssumme $Q^{(N)}$ eines Systems von N Molekülen* definiert durch

$$Q^{(N)} = \sum_r e^{-\frac{E_r}{kT}} \tag{26.3}$$

oder durch

$$Q^{(N)} = \sum_{s=0}^{\infty} g_s e^{-\frac{E_s}{kT}}; \tag{26.4}$$

hierbei ist E_r bzw. E_s ein möglicher Eigenwert der Gesamtenergie des Systems.

Für ein System von Teilchen ohne Wechselwirkung, z.B. ein ideales Gas oder einen idealisierten Festkörper (Einstein-Modell), ist ein bestimmter Eigenwert E_r der Systemenergie gegeben durch die Summe gewisser Energieeigenwerte ε_l aller Teilchen:

$$E_r = \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_{l_i} \tag{26.5}$$

(ε_{l_i} = Eigenwert des Teilchens Nr. i; dieses befindet sich in dem durch den Satz l_i von Quantenzahlen charakterisierten Zustand). Beim Vorliegen eines einkomponentigen, isotopenreinen Systems, d.h. eines Systems aus gleichen Teilchen, erhält man für den Zusammenhang zwischen den Zustandssummen $Q^{(N)}$ und Q aus (26.1), (26.3) und (26.5) durch einfache Umformungen die wichtige Beziehung

$$Q^{(N)} = Q^N. \tag{26.6}$$

Diese Formel gilt allerdings nur für *lokalisierte,* d. h. im Sinne der Quantenmechanik unterscheidbare Teilchen, z.B. für die Atome eines Festkörper-Gitters. Für ein System aus N gleichen *nichtlokalisierten,* d. h. nichtunterscheidbaren Teilchen, z.B. für ein ideales Gas, gilt statt dessen

$$Q^{(N)} = \frac{Q^N}{N!}. \tag{26.7}$$

Denn $N!$ ist gerade die Zahl der verschiedenen Anordnungen von unterscheidbaren (etwa numerierten) Teilchen und damit die Zahl der Zustände des Gesamtsystems, die sich allein durch die verschiedene Anordnung der Teilchen unterscheiden – bei sonst gleichen Verhältnissen, z. B. bei einer bestimmten Energie des Gesamtsystems. Bei Wegfall der Unterscheidbarkeit der Teilchen und damit der Unterscheidbarkeit dieser Zustände muß man Q^N durch $N!$ dividieren, damit man in der Zustandssumme $Q^{(N)}$ jeden definierbaren, physikalisch möglichen Zustand nur einmal zählt.

Bei Systemen von Teilchen mit nicht vernachlässigbarer Wechselwirkung ist die Gesamtenergie E_r nicht mehr nach (26.5) in die Summe der Einteilchenenergien aufzuspalten, sondern es kommen noch Glieder hinzu, welche die potentielle Energie der Teilchen untereinander beschreiben. Deshalb ist eine Zustandssumme Q für ein Teilchen nicht mehr zu definieren. Uns interessieren vor allem Systeme mit näherungsweise wechselwirkungsfreien Teilchen.

Der entscheidende Punkt ist nun, daß man von der Zustandssumme $Q^{(N)}$ aus durch einfache Rechenoperationen sämtliche thermodynamischen Größen erhalten kann, die das Gleichgewichtsverhalten des betrachteten Systems beschreiben. Zunächst errechnet sich die *innere Energie* U des Systems als Mittelwert $\overline{E}$ der Energieeigenwerte E_r:

$$U = \overline{E} = \sum_r W_r E_r; \tag{26.8}$$

dabei ist

$$W_r = \frac{e^{-\frac{E_r}{kT}}}{\sum_r e^{-\frac{E_r}{kT}}} \tag{26.9}$$

die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das System die Energie E_r besitzt. Mit (26.3) wird

$$U = \frac{\sum_r E_r e^{-\frac{E_r}{kT}}}{\sum_r e^{-\frac{E_r}{kT}}} = k\,T^2 \frac{\partial \ln Q^{(N)}}{\partial T}. \tag{26.10}$$

Nach (26.3) ist $Q^{(N)} = Q^{(N)}(T, V)$ mit $V =$ Volumen des Systems; daher ist nach (26.10) auch $U = U(T, V)$. Weiter wird die *freie Energie* F (nach HELMHOLTZ) mit der *Entropie* S definiert durch

$$F = U - TS, \tag{26.11}$$

und weiter gilt

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V. \tag{26.12}$$

Durch Lösung der aus (26.11) und (26.12) folgenden linearen inhomogenen Differentialgleichung – einer Gibbs-Helmholtzschen Gleichung –

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V - \frac{F}{T} = -kT\left(\frac{\partial \ln Q^{(N)}}{\partial T}\right)_V \tag{26.13}$$

etwa mittels Variation der Konstanten ergibt sich

$$F(T, V) = -kT \ln Q^{(N)}. \tag{26.14}$$

Damit liegt die freie Energie mit den charakteristischen Variablen T und V vor, und aus ihr lassen sich sofort sämtliche thermodynamischen Größen als Funktionen von T und V gewinnen. Die wichtigsten Formeln seien nachfolgend zusammengestellt:

Freie Energie $\quad F = -kT \ln Q^{(N)},$

Innere Energie $\quad U = kT^2 \frac{\partial \ln Q^{(N)}}{\partial T},$

Entropie $\quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = k\left(\ln Q^{(N)} + T\frac{\partial \ln Q^{(N)}}{\partial T}\right),$

Molwärme bei konstantem Volumen (n = Molzahl)

$$C_V = \frac{1}{n}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{n}\frac{\partial}{\partial T}\left(kT^2\frac{\partial \ln Q^{(N)}}{\partial T}\right),$$

Druck $\quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = kT\frac{\partial \ln Q^{(N)}}{\partial V},$

Enthalpie $\quad H = U + PV = kT\left(T\frac{\partial \ln Q^{(N)}}{\partial T} + V\frac{\partial \ln Q^{(N)}}{\partial V}\right),$

Freie Enthalpie $\quad G = H - TS = -kT\ln Q^{(N)} - V\left(\frac{\partial \ln Q^{(N)}}{\partial V}\right),$

Chemisches Potential (pro Teilchen)

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = -kT\frac{\partial \ln Q^{(N)}}{\partial N}. \tag{26.15}$$

Für Systeme mit näherungsweise wechselwirkungsfreien Teilchen genügt wegen (26.6) oder (26.7) bereits die Zustandssumme Q eines Teilchens zur Berechnung aller Systemeigenschaften. Für ein ideales Gas wird mit (26.7) und mit der Stirlingschen Formel $N! = N^N e^{-N}$ die freie Energie zu

$$F = -NkT\ln Q + NkT(\ln N - 1) \tag{26.16}$$

und die Entropie zu

$$S = Nk\ln Q + NkT\frac{\partial \ln Q}{\partial T} - Nk(\ln N - 1). \tag{26.17}$$

Für 1 Mol ist $N = L$ (Loschmidtsche Zahl) und $Lk = R$ (allgemeine Gaskonstante) zu setzen.

Für ein Gasgemisch spielt die *Mischungsentropie* eine wichtige Rolle. Die verschiedenen Teilchensorten können dabei insbesondere durch Moleküle der gleichen che-

mischen Verbindung, aber mit verschiedener Isotopenzusammensetzung, gegeben sein. Für ein Gasgemisch mit N_1 Teilchen der Sorte Nr. 1, N_2 Teilchen der Sorte Nr. 2, . . ., N_z Teilchen der Sorte Nr. z ist entsprechend (26.7)

$$Q^{(N)} = \frac{Q_1^{N_1} Q_2^{N_2} \cdots Q_z^{N_z}}{N_1!\, N_2! \cdots N_z!} = \prod_{i=1}^{z} \frac{Q_i^{N_i}}{N_i!} \tag{26.18}$$

Für die Entropie erhält man daraus

$$S = k \sum_i N_i \ln Q_i + k\,T \sum_i N_i \frac{\partial \ln Q_i}{\partial T} - k \sum_i N_i (\ln N_i - 1). \tag{26.19}$$

Die Gesamtentropie baut sich also additiv aus den Beiträgen der einzelnen Teilchensorten auf; dies gilt gemäß (26.15) und (26.18) auch für alle anderen extensiven thermodynamischen Funktionen wie U, H, F und G. Das dritte Glied in (26.19) kann man mit den Molenbrüchen

$$x_i = \frac{N_i}{N} \tag{26.20}$$

(es ist $x_i < 1$ und $\sum_i x_i = 1$) in die Form $-N k (\ln N - 1) - N k \sum_i x_i \ln x_i$ bringen. Die Mischungsentropie ist

$$S_m = - N k \sum_i x_i \ln x_i > 0. \tag{26.21}$$

Diese Beziehung gilt für die Mischungsentropie einer beliebigen Mischphase, nicht nur für ideale Gase, da sie ja allein den Entropiebeitrag angibt, der durch die Mischung der verschiedenen Teilchen zustande kommt.

Für ein Gasgemisch kann man aus den Molekülzustandssummen Q_i auch die *Gleichgewichtskonstante* K sowie – mittels der Eyringschen Theorie – die *Geschwindigkeitskonstante* einer chemischen Reaktion bestimmen. Die Reaktion

$$\alpha \mathrm{A} + \beta \mathrm{B} \rightleftharpoons \gamma \mathrm{C} + \delta \mathrm{D} \tag{26.22}$$

(A, B, C, D sind Symbole für Moleküle, α, β, γ, δ stöchiometrische Koeffizienten) kann man kurz schreiben

$$\sum_{i=1}^{4} \nu_i \mathrm{Y}_i = 0, \tag{26.23}$$

wobei $\nu_1 = -\alpha$, $\nu_2 = -\beta$, $\nu_3 = \gamma$ und $\nu_4 = \delta$ ist. Die Gleichgewichtskonstante K des Massenwirkungsgesetzes ist für isotherme Reaktionen ohne Änderung von Druck und Volumen – dazu gehören alle Isotopenaustauschreaktionen – eindeutig definiert durch

$$\frac{x_3^{\gamma}\, x_4^{\delta}}{x_1^{\alpha}\, x_2^{\beta}} = \prod_{i=1}^{4} x_i^{\nu_i} = K \tag{26.24}$$

und festgelegt durch die thermodynamische Beziehung

$$\sum_i \nu_i G^0_{M,i} = - R\,T \ln K; \tag{26.25}$$

dabei bedeutet $G^0_{M,i}$ die molare freie Enthalpie der Komponente Nr. i in einem Standardzustand (etwa $P = 1$ Atm, $T = 273{,}15\,°$K). Für Reaktionen mit $P = \text{const}$ und $V = \text{const}$ ist wegen $G = F + P\,V$

$$\sum_i \nu_i G^0_{M,i} = \sum_i \nu_i F^0_{M,i} \tag{26.26}$$

und mit (26.16) sowie $N_i = L$ und $\sum_i \nu_i = 0$ weiter

$$-R\,T \ln K = -\sum \nu_i R\,T \ln Q_i. \tag{26.27}$$

Man erhält schließlich die grundlegende Beziehung

$$K = \prod_i Q_i^{\nu_i} = \frac{Q_C^\gamma\, Q_D^\delta}{Q_A^\alpha\, Q_B^\beta}. \tag{26.28}$$

(Über den Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Zustandssummen s. § 35.)

§ 27. Die Zustandssumme eines Moleküls

Zur Anwendung der hergeleiteten Formeln muß man die Zustandssumme Q eines Moleküls kennen. Die *Gesamtenergie* ε eines Moleküls kann in meist sehr guter Näherung aufgespalten werden gemäß

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{tr}} + \varepsilon_{\text{rot},a} + \varepsilon_{\text{rot},i} + \varepsilon_{\text{vib}} + \varepsilon_{\text{el}} + \varepsilon_{\text{k}} \tag{27.1}$$

mit ε_{tr} = Translationsenergie des Gesamtmoleküls, $\varepsilon_{\text{rot},a}$ = Rotationsenergie des starr gedachten Gesamtmoleküls („äußere" Rotation), $\varepsilon_{\text{rot},i}$ = Energie der freien oder behinderten inneren Rotation von Atomgruppen innerhalb des Moleküls, ε_{vib} = Schwingungsenergie der Atome des Moleküls, ε_{el} = Energie der Elektronenhülle, ε_{k} = Energie der Kerne (Kernspins). Entsprechend wird die *Molekülzustandssumme* zu

$$Q = Q_{\text{tr}} Q_{\text{rot},a} Q_{\text{rot},i}\, Q_{\text{vib}}\, Q_{\text{el}}\, Q_{\text{k}}. \tag{27.2}$$

Für einatomige Moleküle fallen $Q_{\text{rot},a}$, $Q_{\text{rot},i}$ und Q_{vib} weg, für zwei- und dreiatomige Moleküle $Q_{\text{rot},i}$.

Zur Berechnung der einzelnen *Teilzustandssummen* ist die Kenntnis der entsprechenden *Energieeigenwerte* nötig. Ist der Abstand je zweier benachbarter Energieniveaus immer klein gegenüber $k\,T$, dann kann man die Summation durch eine Integration ersetzen, also das Zustandsintegral

$$Q = \frac{1}{h^f} \int\!\!\int \cdots \int e^{-\frac{H(q_j, p_j)}{k\,T}}\, d\,q_1 \cdots d\,q_f\, d\,p_1 \cdots d\,p_f \tag{27.3}$$

verwenden (*halbklassische Näherung*); hierbei bedeuten h das Plancksche Wirkungsquantum, f die Zahl der Freiheitsgrade der betrachteten Bewegungsform (z. B. ist für die Translation $f = 3$, für die Rotation eines linearen Moleküls $f = 2$ usw.), q_j, p_j die Lagekoordinaten und dazu kanonisch konjugierte Impulskoordinaten, $H(q_j, p_j)$ die Hamilton-Funktion der betrachteten Bewegungsform. Das Integral ist wieder über alle möglichen Zustände zu erstrecken, d. h. über den zugänglichen Teil des Phasenraumes.

Die halbklassische Näherung ist für die Translationszustandssumme immer und für die Zustandssumme der äußeren Rotation fast immer (nämlich außer für Wasser-

stoff oder bei sehr tiefen Temperaturen) zu verwenden. Nach Einsetzen der entsprechenden Hamilton-Funktion und Ausführung der Integration erhält man

$$Q_{\text{tr}} = \frac{(2\pi M k T)^{3/2}}{h^3} V \tag{27.4}$$

mit M = Gesamtmasse des Moleküls, V = Volumen des Gases, zu dem das betrachtete Molekül gehört, sowie

$$Q_{\text{rot},a} = \frac{1}{\sigma} \frac{8\pi^2 I k T}{h^2} \tag{27.5}$$

für ein zweiatomiges oder lineares mehratomiges Molekül und

$$Q_{\text{rot},a} = \frac{1}{\sigma} \frac{\sqrt{\pi}\,(8\pi^2 k T)^{3/2} (I_a I_b I_c)^{1/2}}{h^3} \tag{27.6}$$

für ein nichtlineares mehratomiges Molekül mit I bzw. I_a, I_b, I_c = Trägheitsmoment bzw. Hauptträgheitsmomente des (starr gedachten) Moleküls und σ = Symmetriezahl (der äußeren Rotation). Die Symmetriezahl ist definiert als die Zahl der nichtunterscheidbaren Lagen, in die das Molekül durch starre Drehungen überführt werden kann; es ist z.B. $\sigma = 1$ für HD, $\sigma = 2$ für H_2, $\sigma = 3$ für NH_3, $\sigma = 12$ für CH_4 und $\sigma = 6$ für C_2H_6.

Für die Zustandssumme der inneren Rotation gilt (bei einem symmetrischen inneren Rotator wie $-CH_3$ und bei nicht zu großem Hemmungspotential V_0)

$$Q_{\text{rot},i} = \frac{(2\pi I_r k T)^{1/2}}{h} \frac{2\pi}{n} e^{-x} \left\{ I_0(x) - \frac{u^2}{24} I_1(x) \right\} \tag{27.7}$$

mit I_r = reduziertes Trägheitsmoment des Rotators, $x = \frac{V_0}{2kT}$, I_0, I_1 = modifizierte Bessel-Funktionen, $u = \frac{hn}{2\pi k T}\sqrt{\frac{V_0}{2 I_r}}$ und n = Symmetriezahl der inneren Rotation; z.B. ist $n = 3$ für $-CH_3$ im Molekül C_2H_6. Die Gesamt-Symmetriezahl eines Moleküls wird nach (27.2) $\delta = \sigma n$.

Die Schwingungszustandssumme eines linearen harmonischen Oszillators ist

$$Q_{\text{vib}} = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_v}{kT}} \tag{27.8}$$

mit der Schwingungsenergie

$$\varepsilon_v = h c \omega (v + \tfrac{1}{2}); \tag{27.9}$$

dabei bedeutet c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, ω die Wellenzahl („Frequenz") in cm^{-1} und $c\omega = \nu$ die Frequenz in sec^{-1}. Die Summation ergibt mit $u = \frac{hc\omega}{kT}$ sofort

$$Q_{\text{vib}} = \frac{e^{-u/2}}{1 - e^{-u}} = \frac{1}{2\sinh\frac{u}{2}} \tag{27.10}$$

mit $e^{-u/2}$ als Anteil der Nullpunktsenergie $\varepsilon_0 = \frac{1}{2} h c \omega$. Aus (27.10) erhält man die für $u \lesssim 1$ brauchbare Entwicklung

$$Q_{\text{vib}} = \frac{1}{u} \left\{ 1 - \frac{1}{24} u^2 + \frac{7}{5760} u^4 \right\}; \tag{27.11}$$

hierin bedeutet

$$Q_{\text{vib, kl}} = \frac{1}{u} = \frac{kT}{hc\omega} \tag{27.12}$$

die Schwingungszustandssumme der klassischen Statistik (genauer: in halbklassischer Näherung), und der Faktor in Klammern stellt die Quantenkorrektur dar. Die Beziehungen (27.10) und (27.11) sind für die Isotopenstatistik von großer Wichtigkeit.

Ein n-atomiges Molekül besitzt als Massenpunktsystem insgesamt $3n$ Freiheitsgrade; davon sind 3 Freiheitsgrade der Translation und 3 (bzw. für lineare Moleküle 2) Freiheitsgrade der Rotation des Gesamtmoleküls zuzuordnen, so daß $3n - 6$ (bzw. $3n - 5$) Schwingungsfreiheitsgrade bleiben, falls keine innere Rotation auftritt. Beim Vorhandensein von r Rotatoren ist die Zahl der Schwingungsfreiheitsgrade hingegen $3n - 6 - r$. Wie in der theoretischen Mechanik gezeigt wird, kann man sich jede beliebige Schwingungsbewegung der Atome im Molekül (bei kleinen Amplituden) durch Überlagerung von $3n - 6 - r$ harmonischen „Normalschwingungen" mit für das Molekül charakteristischen „Normalfrequenzen" $\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_{3n-6-r}$ entstanden denken. Wird eine bestimmte Normalschwingung der Frequenz ν_i angeregt (Abb. 26), dann schwingen gleichzeitig alle Atome in verschiedenen

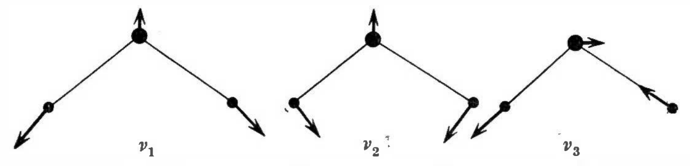


Abb. 26. Normalschwingungen eines Moleküls vom Typ H_2O

Richtungen mit verschiedenen Amplituden, jedoch mit der gleichen Frequenz ν_i, also im gleichen Takt. Das System der n Atome des Moleküls ist damit einem System von a unabhängigen linearen harmonischen Oszillatoren mit ganz bestimmten Eigenfrequenzen ν_i äquivalent; dabei ist $a = 3n - 5$ für lineare und $a = 3n - 6 - r$ für nichtlineare Moleküle. Die Schwingungszustandssumme eines Moleküls ergibt sich also mit

$$u_i = \frac{hc}{kT}\,\omega_i \tag{27.13}$$

zu

$$Q_{\text{vib}} = \prod_{i=1}^{a} \frac{e^{-u_i/2}}{1 - e^{-u_i}} = \prod_{i=1}^{a} \frac{1}{2\sinh\frac{u_i}{2}}. \tag{27.14}$$

Der Zustandssummenanteil Q_{el} der Elektronenhülle eines Moleküls ist aus zwei Gründen für die Isotopenstatistik unwesentlich. Erstens unterscheiden sich isotope Moleküle in ihrer Elektronenhülle praktisch nicht (abgesehen von isotopen Wasserstoffmolekülen). Zweitens werden alle höheren Energieniveaus ε_{el} meist erst bei sehr hohen Temperaturen angeregt, bei denen die Isotopieeffekte sowieso verschwinden (s.u.).

Der Kernspinanteil Q_{k} kann für isotope Moleküle wegen der unterschiedlichen Kernspins der Isotope sehr verschieden sein, er wird aber bei der Berechnung der thermodynamischen Funktionen meist weggelassen, da er bei thermodynamischen Prozessen im allgemeinen keinen Einfluß auf Ablauf und Gleichgewichtslage hat. Das trifft wiederum nicht auf isotope Wasserstoffmoleküle zu.

Bei sehr genauen Berechnungen, vor allem für Moleküle, die Wasserstoffisotope enthalten, müssen an dem besprochenen Molekülmodell des starren Rotators und harmonischen Oszillators noch Verfeinerungen angebracht werden. Die wichtigste von ihnen ist die Anharmonizitätskorrektur der Schwingungen. Daneben kann bei tieferen Temperaturen eine Quantenkorrektur der Rotationszustandssumme wesentlich werden. Wegen näherer Einzelheiten vgl. [V 60-1], [M 56-1] oder [B 47-1].

Für die isotopen Wasserstoffmoleküle, also H_2, HD, HT usw., ist die einfache Beziehung (27.2) nicht mehr gültig. Die Verhältnisse werden dann durch die Existenz einer Ortho- und einer Paraform für die Moleküle H_2, D_2 und T_2 kompliziert. Außerdem sind die Anharmonizitätskorrektur der Schwingung und andere Korrekturen, wie die für die Wechselwirkung zwischen Rotation und Schwingung, nicht mehr zu vernachlässigen. (Näheres siehe bei [R 56-1] oder [M 56-1].)

§ 28. Zustandssummenverhältnisse und Differenzen thermodynamischer Funktionen von isotopen Molekülen

In der Isotopenstatistik sind (außer für isotope Wasserstoffmoleküle) bedeutende Vereinfachungen der allgemeinen Formeln möglich, da meist nicht die Zustandssummen selbst, sondern nur die *Verhältnisse der Zustandssummen* von isotopen Molekülen benötigt werden. So sind im allgemeinen nur die *Differenzen thermodynamischer Funktionen* wichtig. Für die molare freie Energie beispielsweise erhält man aus (26.16)

$$\Delta F = F_2 - F_1 = -R\,T \ln \frac{Q_2}{Q_1}, \tag{28.1}$$

für die molare Entropie aus (26.17)

$$\Delta S = S_2 - S_1 = R \ln \frac{Q_2}{Q_1} + R\,T \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{Q_2}{Q_1}, \tag{28.2}$$

und entsprechende Formeln gelten für die Differenzen aller anderen thermodynamischen Funktionen. Hier wie im folgenden soll der Index 1 stets die Funktion oder Größe für das Molekül kleinerer Masse und der Index 2 die für das Molekül größerer Masse kennzeichnen. Die praktisch wichtigsten Größen sind die *Gleichgewichtskonstanten von Isotopenaustauschreaktionen*. Für die Reaktion

$$\alpha\,A_1 + \beta\,B_2 \rightleftharpoons \alpha\,A_2 + \beta\,B_1 \tag{28.3}$$

ist nach (26.28)

$$K = \frac{[Q(A_2)]^\alpha\,[Q(B_1)]^\beta}{[Q(A_1)]^\alpha\,[Q(B_2)]^\beta} = \frac{\left(\frac{Q(A_2)}{Q(A_1)}\right)^\alpha}{\left(\frac{Q(B_2)}{Q(B_1)}\right)^\beta} \tag{28.4}$$

Schließlich ist für die beiden Reaktionen

$$A_1 + B_1 \rightleftharpoons C_1 + D_1,$$

$$A_2 + B_2 \rightleftharpoons C_2 + D_2$$

das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten gegeben durch

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\dfrac{Q(A_2)\,Q(B_2)}{Q(A_1)\,Q(B_1)}}{\dfrac{Q(A_2 B_2)}{Q(A_1 B_1)}}; \qquad (28.5)$$

dabei sind A_1B_1 und A_2B_2 die aktivierten Komplexe der Eyringschen Theorie.

Das Zustandssummenverhältnis Q_2/Q_1 zweier nichtlinearer mehratomiger Moleküle (ohne innere Rotatoren) mit beliebiger Isotopenzusammensetzung ergibt sich aus (27.4), (27.6) und (27.14) unter Weglassung der Kernspinanteile und wegen der Gleichheit der Anteile Q_{el} sofort zu

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{3/2} \left(\frac{I_{a2} I_{b2} I_{c2}}{I_{a1} I_{b1} I_{c1}}\right)^{1/2} \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \prod_{i=1}^{3n-6} \frac{e^{-u_{2i}/2}}{e^{-u_{1i}/2}} \frac{1 - e^{-u_{1i}}}{1 - e^{-u_{2i}}}. \qquad (28.6)$$

Entsprechende Formeln erhält man für zweiatomige wie für lineare mehratomige Moleküle; es genügt daher, die folgenden Rechnungen für den allgemeinen Fall nichtlinearer Moleküle durchzuführen. Für ein Paar isotoper Moleküle gilt nun die Produktregel von Teller und Redlich [R 35-1], [H 54-1], die auch für die Analyse von Schwingungsspektren und die Berechnung von Schwingungsfrequenzen isotopensubstituierter Moleküle wichtig ist:

$$\left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{3/2} \prod_{k=1}^{n} \left(\frac{m_{1k}}{m_{2k}}\right)^{3/2} \left(\frac{I_{a2} I_{b2} I_{c2}}{I_{a1} I_{b1} I_{c1}}\right)^{1/2} = \prod_{i=1}^{3n-6} \frac{\omega_{2i}}{\omega_{1i}} = \prod_{i=1}^{3n-6} \frac{u_{2i}}{u_{1i}}. \qquad (28.7)$$

Hierin ist m_{1k} die Masse des Atoms Nr. k im Molekül der kleineren Masse M_1 und entsprechend m_{2k} die Masse des Atoms Nr. k im Molekül der größeren Masse M_2; dabei kann für einen bestimmten k-Wert auch $m_{1k} = m_{2k}$ oder $m_{1k} > m_{2k}$ sein. Nach Einsetzen von (28.7) in (28.6) erhält man

$$\prod_{k=1}^{n} \left(\frac{m_{1k}}{m_{2k}}\right)^{3/2} \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \prod_{i=1}^{3n-6} \frac{u_{2i}}{u_{1i}} \frac{e^{-u_{2i}/2}}{e^{-u_{1i}/2}} \frac{1 - e^{-u_{1i}}}{1 - e^{-u_{2i}}}. \qquad (28.8)$$

Zur weiteren Vereinfachung definiert man neue Zustandssummen

$$Q' = \frac{Q}{\prod_{k=1}^{n} m_k^{3/2}}. \qquad (28.9)$$

Das ist besonders für die Berechnung von Isotopenaustauschgleichgewichten zweckmäßig, denn die Massen der gleichen wie der isotopen Atome heben sich (ebenso wie die statistischen Gewichte der Kernspins bei allgemeinen chemischen Reaktionen) in Zähler und Nenner des Massenwirkungsgesetzes (28.4) heraus, wenn man die Verhältnisse Q_2/Q_1 nach (28.8) einsetzt. Nach Bigeleisen und Goeppert-Mayer [B 47-1] verwendet man meist die Abkürzung

$$f = \frac{Q_2'}{Q_1'}. \qquad (28.10)$$

Es ist weiter zweckmäßig, den Quotienten σ_1/σ_2 der Symmetriezahlen und den Faktor, der nur die Größen u_i bzw. die Schwingungsfrequenzen enthält, getrennt zu be-

trachten. Die Bedeutung von Symmetriezahlunterschieden ist bereits anschaulich oder durch einfache Überlegungen zu verstehen (vgl. § 33); sie bedingen aber noch keine Isotopieeffekte. Man setzt deshalb nach [B 47-1]

$$f = \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \cdot \left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1} f \right). \tag{28.11}$$

Das damit definierte *reduzierte Zustandssummenverhältnis*

$$\left.\begin{aligned} \frac{\sigma_2}{\sigma_1} f &= \prod_{i=1}^{3n-6} \frac{u_{2i}}{u_{1i}} e^{(u_{1i}-u_{2i})/2} \frac{1-e^{-u_{1i}}}{1-e^{-u_{2i}}} \\ &= \prod_{i=1}^{3n-6} \frac{\omega_{2i}}{\omega_{1i}} \frac{\sinh(u_{1i}/2)}{\sinh(u_{2i}/2)} \end{aligned}\right\} \tag{28.12}$$

enthält die Symmetriezahlen nicht mehr. Dieses Verhältnis ist eine grundlegende Größe der Isotopenstatistik. Es weicht – außer für Moleküle mit Wasserstoffisotopen – nur wenig vom Wert 1 ab, der durch die klassische Statistik geliefert wird (man ersetze dazu in (28.12) Q_{vib} nach (27.10) durch $Q_{\text{vib,kl}}$ nach (27.12)); damit beschreibt es die durch das quantenmechanische Verhalten der Moleküle bedingten Isotopieeffekte sozusagen in reiner Form. Wesentlich ist, daß in (28.12) explizit nur die Schwingungsfrequenzen und nicht die Trägheitsmomente der Moleküle oder die Atommassen eingehen.

Für Moleküle mit innerer Rotation kann man bei hohem Hemmungspotential, großem Trägheitsmoment der Rotatoren und nicht zu hohen Temperaturen die anharmonischen Torsionsschwingungen der Rotatoren näherungsweise als harmonische Normalschwingungen behandeln. An den Gleichungen (28.6) bis (28.12) ändert sich dann nichts. Für beliebige Rotatoren müssen dagegen Gleichungen der Form (27.7) oder Erweiterungen davon verwendet werden [V 62-1]. Der Einfluß der inneren Rotation auf die Größe von Isotopieeffekten ist im allgemeinen gering.

Für theoretische Untersuchungen und praktische Rechnungen sind oft Näherungsformeln und Reihenentwicklungen für $(\sigma_2/\sigma_1)\, f$ nützlich. Sehr häufig wird die Näherungsformel von Bigeleisen und Goeppert-Mayer [B 47-1],

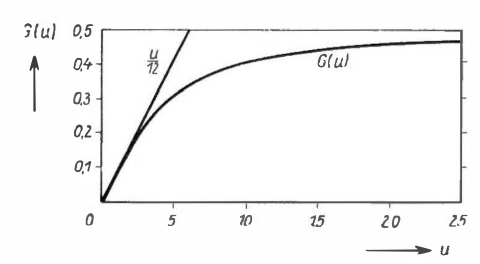


Abb. 27. Verlauf der G-Funktion von Bigeleisen

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_1} f = 1 + \sum_{i=1}^{3n-6} G(u_i)\, \Delta u_i, \tag{28.13}$$

mit

$$G(u_i) = \frac{1}{2} - \frac{1}{u_i} + \frac{1}{e^{u_i} - 1} \tag{28.14}$$

verwendet, die man aus (28.12) durch Reihenentwicklung nach $\Delta u_i = u_{2i} - u_{1i}$ und Abbruch nach der ersten Potenz erhält; u_i steht dabei für u_{2i}. Die G-Funktion (Abb. 27) wurde in [B 47-1] tabuliert. Die Näherungsformel (28.13) ist für Moleküle mit Wasserstoffisotopen nicht verwendbar, da dann nicht mehr für alle Normalschwingungen $\Delta u_i \ll 1$ gilt. Sie stellt aber für

Moleküle mit B-, C-, N- oder O-Isotopen eine oft genügende und für Moleküle mit den Isotopen von S, Cl oder von Elementen noch höherer Ordnungszahl eine sehr gute Näherung dar (außer für tiefste Temperaturen). Weitere Näherungsformeln wurden von UREY [U 47-1], TATEWSKI [T 51-1] u.a. ([W 43-1], [V 60-2]) angegeben. Von BIGELEISEN [B 57-2] stammt die Reihe

$$\ln\left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1} f\right) = \sum_{i=1}^{3n-6} \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k+1} \frac{B_{2k-1}\left(u_{1i}^{2k} - u_{2i}^{2k}\right)}{2k\,(2k)!} \tag{28.15}$$

(B_{2k-1} sind Bernoullische Zahlen), die nur für $u_{1i} < 2\pi$ konvergent ist. Eine Reihenentwicklung von $\ln[(\sigma_2/\sigma_1)f]$ nach Potenzen von Δu_i, die für alle isotopen Moleküle konvergiert, wurde in Erweiterung von (28.13) ebenfalls hergeleitet [V 61-1]. Derartige Reihen sind wichtig bei der Untersuchung allgemeiner Gesetzmäßigkeiten für isotope Moleküle [B 57-2], [B 58-2] (vgl. unten).

Eine weitere wichtige Näherungsformel erhält man für $\Delta u_i/u_i \ll 1$ und $u_i < 2\pi$ aus (28.13) durch Reihenentwicklung von $G(u_i)$ oder aus (28.15) bei Beschränkung auf das erste Glied, nämlich

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_1} f = 1 + \sum_{i=1}^{3n-6} \frac{u_i}{12} \Delta u_i \tag{28.16}$$

oder mit $u_i \Delta u_i = \frac{1}{2} \Delta(u_i^2) = \frac{1}{2}\left(u_{1i}^2 - u_{2i}^2\right)$

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_1} f = 1 + \frac{1}{24} \sum_{i=1}^{3n-6} \left(u_{1i}^2 - u_{2i}^2\right). \tag{28.17}$$

Diese Formel enthält die gleiche Quantenkorrektur ($u^2/24$-Gesetz) wie Gleichung (27.11). Sie sowie Erweiterungen und Anwendungen wurden von BIGELEISEN behandelt [B 47-1], [B 53-1].

Für *reduzierte Zustandssummenverhältnisse* lassen sich folgende allgemeine Regeln herleiten:

1. Für alle Paare von isotopen Molekülen gilt

$$\lim_{T\to\infty} \frac{\sigma_2}{\sigma_1} f = 1, \tag{28.18}$$

wie sofort aus jeder der Beziehungen (28.12) bis (28.17) unter Beachtung der Definition $u_i = hc\omega_i/kT$ folgt. Bei hohen Temperaturen verschwinden also alle Isotopieeffekte. Diese Regel ist nur ein Sonderfall einer allgemeinen Gesetzmäßigkeit, nach der bei hohen Temperaturen alle Beziehungen der Quantenstatistik in die entsprechenden Beziehungen der klassischen Statistik übergehen. Bei Isotopensystemen ist das praktisch bei etwa 500 bis 1000 °K der Fall (außer für Moleküle mit Wasserstoffisotopen).

2. Bei der üblichen Schreibweise (Zustandssumme des Moleküls größerer Masse im Zähler) gilt fast immer

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_1} f > 1,$$

da fast immer $u_{2i} < u_{1i}$ ist (vgl. dazu § 33).

3. Für Paare von isotopen Molekülen, die jeweils an der gleichen Stelle mit verschiedenen Isotopen eines bestimmten Elements substituiert sind, gehen die Werte von $(\sigma_2/\sigma_1)\,(f-1)$ bzw. $\ln[(\sigma_2/\sigma_1)f]$ etwa proportional zu den Massendifferenzen der Isotope. Das bedeutet, daß diese Werte z.B. für Molekülpaare mit C^{14} und C^{12} doppelt so groß sind wie für Molekülpaare mit C^{13} und C^{12}; beispielsweise ist bei $T = 273{,}15$°K (vgl. [J 63-1]

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_1} f\left(\frac{C^{13}O_2}{C^{12}O_2}\right) - 1 = 0{,}2199; \quad \frac{\sigma_2}{\sigma_1} f\left(\frac{C^{14}O_2}{C^{12}O_2}\right) - 1 = 0{,}4469.$$

In weniger guter Näherung ist diese Regel auch für Moleküle mit den Wasserstoffisotopen H, D und T richtig. Der Grund für sie liegt in einer entsprechenden Regel für die Schwingungsfrequenzen isotoper Moleküle.

Darüber hinaus gilt für sämtliche Elemente des Periodischen Systems im allgemeinen folgende Regel: Die Isotopieeffekte sind um so größer, je größer die relativen Massenunterschiede der beteiligten Isotope sind. Die Isotopieeffekte sind also für die isotopen Wasserstoffmoleküle am größten und für die Isotope der Transurane am kleinsten. Natürlich ist dies nur eine Faustregel, da das Verhalten von Isotopensystemen noch von verschiedenen Umständen, z. B. der Assoziation oder elektrolytischen Dissoziation von Molekülen, abhängt.

4. Bei Molekülen, die aus den gleichen Elementen bestehen und eine ähnliche Struktur haben, kommt einem Paar größerer isotoper Moleküle ein größeres reduziertes Zustandssummenverhältnis zu als einem Paar kleinerer Moleküle mit den gleichen Isotopen. Z.B. ist für die Ionen $(SO_3)^{2-}$ und $(SO_4)^{2-}$ bei $T = 273{,}15$°K (vgl. [J 63-1])

$$\sqrt[3]{\frac{\sigma_2}{\sigma_1} f\left(\frac{(SO_3^{18})^{2-}}{(SO_3^{16})^{2-}}\right)} = 1{,}080; \quad \sqrt[4]{\frac{\sigma_2}{\sigma_1} f\left(\frac{(SO_4^{18})^{2-}}{(SO_4^{16})^{2-}}\right)} = 1{,}100.$$

(Die Wurzeln müssen gezogen werden, um vergleichbare Werte für ein Isotop zu erhalten; dabei wird von der Regel des geometrischen Mittels Gebrauch gemacht, s. § 33.) Diese Gesetzmäßigkeit ist darin begründet, daß das größere Molekül mehr Schwingungsfreiheitsgrade als das kleinere hat und daß demzufolge in das Zustandssummenverhältnis des Paares der größeren Moleküle mehr Faktoren > 1 eingehen. Weitere Beispiele für Werte von reduzierten Zustandssummenverhältnissen bei $T = 273{,}15$°K für Moleküle mit den Isotopen S^{34} und S^{32}:

$$SO_2 : 1{,}053; \qquad SO_3 : 1{,}096; \qquad (SO_4)^{2-} : 1{,}101;$$

fur Moleküle mit den Isotopen Cl^{37} und Cl^{35}:

$$ClO_2 : 1{,}036; \qquad (ClO_3)^- : 1{,}055; \qquad (ClO_4)^- : 1{,}097.$$

Für Moleküle wie in diesen Beispielen kann man die Regel auch wie folgt aussprechen: Zum Molekül mit der größeren Wertigkeit des betrachteten Atoms (hier S oder Cl) gehört das größere reduzierte Zustandssummenverhältnis.

5. Für Paare von mehrfach isotopensubstituierten Molekülen (außer Molekülen mit Wasserstoffisotopen) gelten in sehr guter Näherung Beziehungen folgender Art (vgl. [B 58-2], [J 63-1]):

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_1} f\left(\frac{C^{13}O_2^{16}}{C^{12}O_2^{16}}\right) = \frac{\sigma_2}{\sigma_1} f\left(\frac{C^{13}O_2^{18}}{C^{12}O_2^{18}}\right);$$

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_1} f\left(\frac{C^{13}H_3C^{13}N}{C^{13}H_3C^{12}N}\right) = \frac{\sigma_2}{\sigma_1} f\left(\frac{C^{12}H_3C^{13}N}{C^{12}H_3C^{12}N}\right);$$

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_1} f\left(\frac{C^{13}H_3C^{13}N}{C^{12}H_3C^{13}N}\right) = \frac{\sigma_2}{\sigma_1} f\left(\frac{C^{13}H_3C^{12}N}{C^{12}H_3C^{12}N}\right);$$

$$\ln\left\{\frac{\sigma_2}{\sigma_1} f\left(\frac{C^{12}H_3C^{13}N}{C^{12}H_3C^{12}N}\right)\right\} + \ln\left\{\frac{\sigma_2}{\sigma_1} f\left(\frac{C^{13}H_3C^{12}N}{C^{12}H_3C^{12}N}\right)\right\} = \ln\left\{\frac{\sigma_2}{\sigma_1} f\left(\frac{C^{13}H_3C^{13}N}{C^{12}H_3C^{12}N}\right)\right\}.$$

Derartige Formeln sind mit Reihenentwicklungen von $\ln[(\sigma_2/\sigma_1)f]$ zu beweisen [B 57-2], [V 61-1], [B 58-2]. Die letzte Beziehung ist ein Beispiel für die Regel des geometrischen Mittels (s. § 33).

Mit Hilfe der Formeln (26.15) gewinnt man aus den Zustandssummenverhältnissen Q_2/Q_1 die Differenzen und aus den reduzierten Zustandssummenverhältnissen $(\sigma_2/\sigma_1)f$ entsprechend die *reduzierten Differenzen der thermodynamischen Funktionen* isotoper Moleküle. Dabei besteht gemäß (28.9), (28.10) und (28.11) der Zusammenhang

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1} f\right) \cdot \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \cdot \prod_{k=1}^{n} \left(\frac{m_{2k}}{m_{1k}}\right)^{3/2}. \qquad (28.19)$$

Dementsprechend gilt beispielsweise für die molare freie Energie (vgl. (28.1))

$$\left.\begin{aligned} \Delta F = F_2 - F_1 &= -RT \ln \frac{Q_2}{Q_1} \\ &= \Delta F_r - RT\left(\ln \frac{\sigma_1}{\sigma_2} + \frac{3}{2} \sum_{k=1}^{n} \ln \frac{m_{2k}}{m_{1k}}\right) \end{aligned}\right\} \qquad (28.20)$$

mit

$$\Delta F_r = -RT \ln\left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1} f\right), \qquad (28.21)$$

wobei ΔF_r die reduzierte Differenz der molaren freien Energien ist. Ebenso wird

$$\Delta S = \Delta S_r + R\left(\ln \frac{\sigma_1}{\sigma_2} + \frac{3}{2} \sum_{k=1}^{n} \ln \frac{m_{2k}}{m_{1k}}\right), \qquad (28.22)$$

aber

$$\Delta U = \Delta U_r, \qquad (28.23)$$

$$\Delta C_V = \Delta C_{V,r} \qquad (28.24)$$

usw. Alle diese Beziehungen gelten voraussetzungsgemäß nur für ideale Gase streng. Für diese ist weiterhin Q_2/Q_1 unabhängig vom Volumen V; also wird nach (26.15) $\Delta P = 0$ und damit $\Delta G \equiv \Delta F$, $\Delta H \equiv \Delta U$ und $\Delta C_P \equiv \Delta C_V$. Explizite Formeln für die Differenzen thermodynamischer Funktionen ergeben sich aus (28.12) oder (28.15), entsprechende Näherungsformeln z.B. aus (28.13) (s. [B 53-1]). Die obigen Regeln 1 bis 5 für reduzierte Zustandssummenverhältnisse übertragen sich mit entsprechenden Abwandlungen auch auf die reduzierten Funktionsdifferenzen.

§ 29. Die Berechnung der Schwingungsfrequenzen von isotopen Molekülen

In die hergeleiteten Formeln für die reduzierten Zustandssummenverhältnisse und Differenzen thermodynamischer Funktionen gehen neben den Schwingungsfrequenzen keine weiteren Molekülparameter ein. Die wichtigste Aufgabe bei der Ermittlung der thermodynamischen Eigenschaften von Isotopensystemen besteht daher in der Berechnung der *Frequenzen der isotopensubstituierten Moleküle* aus den experimentell bestimmten Frequenzen der gewöhnlichen Moleküle. Nur in seltenen Fällen sind die Frequenzen eines isotopensubstituierten Moleküls schon experimentell bekannt.

Vom theoretischen Standpunkt aus würde eine rein quantenmechanische Absolutberechnung der Frequenzen allein unter Benutzung der Schrödinger-Gleichung des Moleküls und ohne Zuhilfenahme spektroskopischer Messungen am meisten befriedigen. Derartige Rechnungen sind vorerst nur für die einfachsten Moleküle wie H_2O oder NH_3 möglich; dabei treten aber trotz großen Aufwandes noch Fehler bis zu etwa 20% auf. Dieser Weg ist also praktisch noch nicht gangbar.

Man muß vielmehr ein halbempirisches Verfahren verwenden, das mit dem Begriff der *Kraftkonstanten* arbeitet. Die Kraftkonstanten (oder Potentialkonstanten) eines Moleküls sind definiert als die Koeffizienten f_{ik} der potentiellen Energie V der Atome im Molekül:

$$V = \sum_i \sum_k f_{ik} \Delta q_i \Delta q_k \tag{29.1}$$

(Δq_i = Verschiebungskoordinate eines Atoms im Molekül). Dabei wird vorausgesetzt, daß die Schwingungen harmonisch sind. Die Schwingungsfrequenzen werden durch die Kraftkonstanten festgelegt. Entscheidend ist, daß die Werte dieser Konstanten nur durch die Struktur der Elektronenhülle des Moleküls bestimmt werden und daher in sehr guter Näherung unabhängig sind von den Atommassen, d. h. von der Isotopenzusammensetzung des Moleküls. Ausgehend von (26.1) lassen sich die Kraftkonstanten aus den gemessenen Frequenzen eines gewöhnlichen Moleküls über eine sog. *Normalkoordinatenanalyse* berechnen und dann für isotope Moleküle einfach übernehmen.[1]) Die numerischen Rechnungen werden dabei mit wachsender Zahl der Atome im Molekül immer langwieriger; bei symmetrischem Molekülbau können sie jedoch durch Benutzung der Hilfsmittel der mathematischen Gruppentheorie bedeutend verringert werden. Die Berechnung der Schwingungsfrequenzen ist meist der schwierigste und umfangreichste Teil der statistisch-thermodynamischen Behandlung eines Isotopensystems. Die Bestimmung der Frequenzen eines isotopensubstituierten Moleküls verläuft dabei insgesamt über folgende Schritte:

1. Messung der Frequenzen des gewöhnlichen Moleküls,
2. Durchführung einer Normalkoordinatenanalyse,
3. Zuordnung der gemessenen Frequenzen zu den nach 2. theoretisch bestimmten Normalschwingungen,

[1]) Über den Begriff der Normalkoordinaten siehe Lehrbücher der theoretischen Mechanik oder [H 54-1].

4. Berechnung der Kraftkonstanten aus den gemessenen Frequenzen,
5. Berechnung der Frequenzen des isotopensubstituierten Moleküls unter Benutzung der nach 4. ermittelten Kraftkonstanten.

Zwischen den Frequenzen isotoper Moleküle bestehen einige allgemeine Beziehungen, die ebenfalls zur Berechnung unbekannter Frequenzen eines bestimmten isotopensubstituierten Moleküls herangezogen werden können. Eine dieser Beziehungen ist die *Produktregel* von TELLER und REDLICH, Gleichung (28.7). Weitere wichtige Regeln sind die *Summenregeln*; das sind Beziehungen zwischen den Summen der Frequenzquadrate isotoper Moleküle (vgl. [B 57-2], [B 58-2], [S 51-1]).

§ 30. Thermodynamik von Isotopensystemen. Dritter Hauptsatz

Mit den Formeln des § 28 für die Differenzen der thermodynamischen Funktionen isotoper Moleküle ist die Grundlage der Thermodynamik von Isotopensystemen zu einem Teil bereits gegeben. Dabei ist wichtig, daß in die Gleichungen (28.20) für $\Delta F \equiv \Delta G$ und (28.22) für ΔS die Verhältnisse der Symmetriezahlen der isotopen Moleküle und die Verhältnisse der Massen der einander entsprechenden Isotope explizit eingehen, während das für $\Delta U \equiv \Delta H$ und ΔC nicht zutrifft.

Die Beziehungen (28.20) bis (28.24) liefern die Unterschiede im thermodynamischen Verhalten von zwei Systemen (idealen Gasen), deren jedes nur aus Molekülen einer ganz bestimmten Isotopenzusammensetzung besteht, also von zwei „isotopenreinen" Systemen. Noch wichtiger ist das Verhalten von *Isotopengemischen.* Entsprechende Formeln sind z. B. aus der Zustandssumme

$$Q^{(N)} = \prod_i \frac{Q_i^{N_i}}{N_i!} \tag{26.18}$$

eines Gemisches isotoper Moleküle in der Gasphase herzuleiten. Setzt man unter Vernachlässigung des Elektronenanteils und des Kernspinanteils der Zustandssummen Q_i – vgl. dazu § 27 – für Moleküle ohne innere Rotation

$$Q_i = Q_{\mathrm{tr},i}\, Q_{\mathrm{rot},i}\, Q_{\mathrm{vib},i}$$

und verwendet für die Translations- und die Rotationszustandssumme die Formeln (27.4) und (27.5) oder (27.6) der halbklassischen Näherung, so kann man an Hand der Definitionsgleichung

$$\frac{\overline{\overline{Q}}^N}{N!} = \prod_i \frac{Q_i^{N_i}}{N_i!} \tag{30.1}$$

für eine mittlere Zustandssumme $\overline{\overline{Q}}$ der isotopen Moleküle zunächst einfache Formeln für eine mittlere *Molekülmasse* $\overline{M}$ und mittlere *Molekülträgheitsmomente* $\overline{I}$ erhalten. Mit den Molenbrüchen

$$x_i = \frac{N_i}{N} \tag{26.20}$$

wird nämlich

$$\overline{M} = \prod_i M_i^{x_i}$$

sowie

$$\bar{I} = \prod_i I_i^{x_i}$$

für lineare Moleküle bzw.

$$\overline{I_a I_b I_c} = \prod_i (I_{a,i} I_{b,i} I_{c,i})^{x_i}$$

für nichtlineare Moleküle. Die Molekülmasse $\overline{M}$ ist also das geometrische Mittel der Massen der isotopen Moleküle, und man hat den in den thermodynamischen Funktionen auftretenden Ausdruck $\ln M$ durch $\sum_i x_i \ln M_i$ zu ersetzen. Entsprechendes gilt für die Trägheitsmomente. Der Translations- und der Rotationsanteil der thermodynamischen Funktionen des betrachteten Isotopensystems sind damit in einfacher Weise als Mittelwerte der entsprechenden Anteile der thermodynamischen Funktionen der isotopen Komponenten zu erhalten. Isotopieeffekte treten nicht in Erscheinung, da ja die halbklassische Näherung verwendet wird, was in sehr guter Näherung berechtigt ist.

Eine entsprechende Mittelwertbildung ist mit den Schwingungszustandssummen nach (27.14) offensichtlich nicht möglich; man kann also z.B. mittlere Schwingungsfrequenzen als geometrische Mittel nicht definieren. Der tiefere Grund dafür liegt darin, daß das unterschiedliche Schwingungsverhalten der isotopen Moleküle die Isotopieeffekte verursacht. Diese Tatsache ist uns bereits durch die Herleitung der Formel (28.12) für das reduzierte Zustandssummenverhältnis bekannt. Will man also die Isotopieeffekte unberücksichtigt lassen, dann kann man eine mittlere Schwingungszustandssumme nur rein formal als

$$\overline{Q}_{\text{vib}} = \prod_i Q_{\text{vib},i}^{x_i}$$

einführen. Für eine genaue Beschreibung des Verhaltens des Isotopensystems muß man von (26.18) aus die thermodynamischen Funktionen des Systems als Summe über die Beiträge der einzelnen isotopen Komponenten berechnen. Beispielsweise ergibt sich für die molare Entropie nach (26.19) mit den Molenbrüchen x_i

$$S = R \sum_i x_i \left\{ \ln Q_i + \frac{\partial \ln Q_i}{\partial T} - (\ln N_i - 1) \right\}$$

oder

$$S = \sum_i x_i S_i;$$

und entsprechende Formeln gelten auch für die anderen Funktionen.

Wichtig ist das Auftreten einer *Mischungsentropie* (pro Mol)

$$S_m = -R \sum_i x_i \ln x_i > 0 \tag{26.21}$$

(s. § 26) sowie entsprechender Mischungsglieder in der freien Energie F und der freien Enthalpie G. Insbesondere ist für ein Isotopengemisch in fester Phase am absoluten Nullpunkt der Temperatur die Mischungsentropie S_m noch mit dem vollen Betrag vorhanden. Die konventionelle Formulierung des dritten Hauptsatzes, nach der die Entropie einer kondensierten Phase am absoluten Nullpunkt gleich Null ist, verliert also für ein Isotopensystem ihre Gültigkeit.

§ 31. Dampfdruckunterschiede von Stoffen aus isotopen Molekülen

Einer der wichtigsten thermodynamischen Isotopieeffekte ist das Auftreten von *Dampfdruckunterschieden* bei isotopen Verbindungen. Liegt ein flüssiges Gemisch von zwei Stoffen aus isotopen Molekülen vor, dann sind die beiden Partialdrücke in der Dampfphase

$$P_1 = P_{01} x_1 , \quad P_2 = P_{02} x_2 ,$$

wobei P_{01} und P_{02} die Dampfdrücke der beiden isotopenreinen Stoffe bei der gegebenen Temperatur bedeuten. Die Berechnung der Differenz $P_{01} - P_{02}$ ist eine schwierige Aufgabe. Sind beide Stoffe einatomig, dann gilt für das chemische Potential pro Teilchen die Wignersche Entwicklung (vgl. [H 38-1])

$$\mu_i = \mu_{\mathrm{kl},i} + \frac{1}{24}\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \frac{1}{m_i k T} \overline{F_i^2}; \tag{31.1}$$

hierbei bedeuten $\mu_{\mathrm{kl},i}$ das aus der klassischen Statistik folgende chemische Potential, m_i die Masse des Teilchens und $\overline{F_i^2}$ den zeitlichen Mittelwert des Quadrates der Kraft auf das Teilchen, welche durch die Wirkung der zwischenmolekularen Kräfte aller Nachbarteilchen hervorgerufen wird. Nun ist (vgl. § 25)

$$\mu_{\mathrm{kl},1} = \mu_{\mathrm{kl},2} ,$$

dagegen sind die zu h^2 proportionalen Quantenkorrekturen für μ verschieden. Bei Gleichheit der zwischenmolekularen Kräfte für die beiden Isotope erhält man mit $P_0 = \frac{1}{2}(P_{01} + P_{02})$

$$P_{01} - P_{02} = P_0 \frac{1}{24}\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \frac{\overline{F^2}}{(k T)^3}\left(\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_2}\right). \tag{31.2}$$

Danach weist das Isotop kleinerer Masse den *höheren Dampfdruck* auf. Die zwischenmolekularen Kräfte sind allerdings nicht genau gleich.

Bei Stoffen aus mehratomigen Molekülen gelten die Formeln (31.1) und (31.2) höchstens für Tetraeder-Moleküle. Die Dampfdrücke der isotopen Verbindungen hängen im allgemeinen Fall außer von den Molekülmassen auch stark von den zwischenmolekularen Kräften ab, z.B. vom Assoziationsgrad der Moleküle. Dadurch kann der Dampfdruck der Komponente geringerer Masse sogar kleiner werden als der der Komponente größerer Masse (*inverser Isotopieeffekt*). Beispielsweise ist für $C^{12}Cl_4$ und $C^{13}Cl_4$

$$P_{01} - P_{02} = -0{,}002\, P_0 .$$

Eine Berechnung oder eine zuverlässige Abschätzung der Dampfdruckunterschiede mehratomiger isotoper Moleküle ist wegen der ungenügenden Kenntnisse über die zwischenmolekularen Kräfte und über die Struktur der Flüssigkeiten nur bedingt möglich. Quantenmechanische Kräfte (Dispersionskräfte) scheinen eine wichtige Rolle zu spielen ([B 57-3]).

Die Dampfdruckunterschiede von Festkörpern aus isotopen Atomen sind dagegen durch Berechnung der Zustandssummen und Benutzung von (26.15) mit Fehlern

von etwa 10% zu erhalten [C 60-1]. Dieses Verfahren versagt für Festkörper mit Molekül- oder Ionengittern.

Neben den Dampfdruckunterschieden existieren auch Unterschiede in der Verdampfungsgeschwindigkeit isotoper Verbindungen (kinetische Isotopieeffekte).

§ 32. Isotopieeffekte bei Transporterscheinungen

Die Theorie der Transporterscheinungen umfaßt so verschiedenartige Vorgänge, wie beispielsweise die Diffusion und die Thermodiffusion in Gasgemischen, die Elektrizitätsleitung in Elektrolytlösungen und Festkörpern und die Wärmeleitung in Festkörpern. In allen diesen Gebieten spielen Isotopieeffekte, die man dann oft *kinetische Isotopieeffekte* nennt, eine wichtige Rolle.

Auf der Diffusion, der Thermodiffusion und der Elektrolyse beruhen wichtige Verfahren zur Isotopentrennung (vgl. §§ 11 bis 17). Eine Grundgleichung der Theorie der Gase mit isotopen Molekülen ist die Beziehung

$$\frac{\overline{v_1^2}}{\overline{v_2^2}} = \frac{M_2}{M_1} \tag{32.1}$$

für die *quadratischen Mittelwerte* $\overline{v_i^2}$ *der Molekülgeschwindigkeiten*, die aus dem Gleichverteilungssatz der Energie,

$$\tfrac{1}{2} M_1 \overline{v_1^2} = \tfrac{1}{2} M_2 \overline{v_2^2} = \tfrac{3}{2} k T,$$

folgt. Die Beziehung (32.1) gilt z.B. auch beim Einströmen eines Isotopengemischs in ein Vakuum. Die Erscheinung der Thermodiffusion ist nicht durch elementare Überlegungen, sondern erst durch Anwendung der strengen kinetischen Gastheorie zu verstehen; hier muß daher auf die Literatur verwiesen werden [W 58-1]. Die Isotopieeffekte bei der Elektrolyse sind theoretisch noch weitgehend unerforscht.

Der Einfluß von Isotopensubstitutionen auf die Wärmeleitfähigkeit von Festkörpern ist experimentell und theoretisch eingehend untersucht worden, z.B. für Lithiumfluorid [B 58-3] und Germanium [A 59-1]. Zuverlässige Berechnungen sind schwierig; die auftretenden Verringerungen der Leitfähigkeit sind jedoch durch Anwendung des Phononenbegriffs qualitativ gut zu verstehen. Die *Phononen* als die Quasiteilchen, die den für die Leitfähigkeit verantwortlichen Gitterschwingungen zuzuordnen sind, werden nämlich an den mit Isotopen verschiedener Masse unregelmäßig besetzten Gitterpunkten stärker gestreut als an einem regelmäßigen Gitter. Dadurch tritt sowohl bei tiefen wie bei hohen Temperaturen ein zusätzlicher Wärmewiderstand auf.

Bei der Erforschung der elektrischen Supraleitung sind Isotopieeffekte von großer Bedeutung. Eine Diskussion dieser Effekte im Rahmen der Theorien von BARDEEN, COOPER und SCHRIEFFER sowie von BOGOLJUBOW findet sich bei SWIHART [S 59-1].

VII. Chemische Isotopieeffekte

§ 33. Isotopenaustauschgleichgewichte in idealen Gasen

Die einfachsten Isotopenaustauschreaktionen sind die zwischen Atomen und Molekülen. Es werde die Reaktion

$$Y_1 + \sum_{k=1}^{n} I_{2k} \rightleftharpoons Y_2 + \sum_{k=1}^{n} I_{1k} \tag{33.1}$$

betrachtet; hierbei ist Y ein n-atomiges Molekül, die I_k sind Isotope eines bestimmten Elements oder auch verschiedener Elemente, und der Index 1 bzw. 2 kennzeichnet wie bisher Atome oder Moleküle kleinerer bzw. größerer Masse. (Für einige k-Werte können die Massen der Isotope auch gleich sein, diese Isotope fallen dann aus der Gleichung (33.1) heraus.) Die Gleichgewichtskonstante ist gemäß (28.4) gegeben durch

$$K = \frac{\frac{Q(Y_2)}{Q(Y_1)}}{\prod_{k=1}^{n} \frac{Q(I_{2k})}{Q(I_{1k})}}. \tag{33.2}$$

Für die Zustandssummen der Atome wird

$$\frac{Q(I_{2k})}{Q(I_{1k})} = \left(\frac{m_{2k}}{m_{1k}}\right)^{3/2}, \tag{33.3}$$

und daher ergibt sich mit (28.9)

$$K = \frac{Q'(Y_2)}{Q'(Y_1)} = f(Y). \tag{33.4}$$

Das Zustandssummenverhältnis $f = Q_2'/Q_1'$ ist also nichts anderes als die *Gleichgewichtskonstante der Isotopenaustauschreaktion* (33.1) zwischen dem betrachteten Molekül und den freien Atomen (in der Gasphase). Die Symmetriezahlen der beiden Moleküle Y_1 und Y_2 sind gleich. Die allgemeine Regel

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_1} f > 1$$

(§ 28) drückt also jetzt in der Form $f > 1$ die wichtige Tatsache aus, daß *im Molekül* stets die Isotope *größerer* Masse angereichert sind, während die Isotope *kleinerer* Masse überwiegend als *freie Atome* auftreten.

Für die allgemeine Isotopenaustauschreaktion zwischen den Molekülen A und B,

$$\alpha A_1 + \beta B_2 \rightleftharpoons \alpha A_2 + \beta B_1, \tag{28.3}$$

wurde die Gleichgewichtskonstante K schon angegeben:

$$K = \frac{\left(\frac{Q(A_2)}{Q(A_1)}\right)^{\alpha}}{\left(\frac{Q(B_2)}{Q(B_1)}\right)^{\beta}}. \tag{28.4}$$

Diese Konstante läßt sich mit der Definition (28.9) auch in die Form

$$K = \frac{\left(\frac{Q'(A_2)}{Q'(A_1)}\right)^\alpha}{\left(\frac{Q'(B_2)}{Q'(B_1)}\right)^\beta} \tag{33.5}$$

bringen. Der Beweis der Gleichheit von (28.4) und (33.5) ist sofort zu führen, da sich die Massen der gleichen wie der isotopen Atome im Ausdruck (33.5) wegkürzen. Mit (28.10) kann man weiter schreiben

$$K = \frac{[f(A)]^\alpha}{[f(B)]^\beta}. \tag{33.6}$$

Der Wert von K wird im wesentlichen durch die *Symmetriezahlen* σ der beteiligten Moleküle bestimmt. Symmetriezahlenunterschiede bedingen aber noch keine Isotopieeffekte (s. unten). In Analogie zu (28.11) führt man daher eine *reduzierte Gleichgewichtskonstante* K_r als Quotient aus reduzierten Zustandssummenverhältnissen ein:

$$K_r = \frac{\left[\frac{\sigma_2}{\sigma_1} f(A)\right]^\alpha}{\left[\frac{\sigma_2}{\sigma_1} f(B)\right]^\beta}. \tag{33.7}$$

Die Größe K_r enthält die Symmetriezahlen nicht mehr. Damit wird (vgl. (28.11))

$$K = \left(\frac{\sigma(A_1)}{\sigma(A_2)}\right)^\alpha \left(\frac{\sigma(B_2)}{\sigma(B_1)}\right)^\beta \cdot K_r. \tag{33.8}$$

Als Beispiel werde die Reaktion

$$H_2O + D_2 \rightleftharpoons HDO + HD \tag{33.9}$$

betrachtet. Es ist $\sigma(H_2O) = \sigma(D_2) = 2$, $\sigma(HDO) = \sigma(HD) = 1$, und damit gilt

$$K = 4 \cdot K_r. \tag{33.10}$$

Falls **kein** Isotopieeffekt auftritt, ist streng $K = 4$, $K_r = 1$. Die geringen Abweichungen der reduzierten Gleichgewichtskonstanten K_r vom Wert 1 kennzeichnen hier wie für beliebige Reaktionen das *Ausmaß des Isotopieeffektes*. Man kann daher durch Vergleich der Werte von K_r – nicht von K – die Wirksamkeit von Austauschreaktionen zur Isotopenanreicherung am einfachsten beurteilen.

Die Rolle der Symmetriezahlen bei Isotopenaustauschgleichgewichten und bei Prozessen unter Beteiligung von Isotopen überhaupt kann man anschaulich durch Betrachtung einer Reaktion der Form

$$H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2\,HD \tag{33.11}$$

verstehen, die zur Reaktion (33.9) genau analog ist. Die Gleichgewichtskonstante ist mit den Teilchenzahlen $N(H_2)$, $N(D_2)$, $N(HD)$ gegeben durch

$$K = \frac{[N(HD)]^2}{N(H_2) \cdot N(D_2)} = \frac{\sigma(H_2) \cdot \sigma(D_2)}{[\sigma(HD)]^2} K_r = 4\,K_r. \tag{33.12}$$

Ohne Isotopieeffekt ist $K_r = 1$ und damit $K = 4$. Ein Isotopenaustausch findet natürlich nach (33.11) trotzdem statt, und zwar so lange, bis der Gleichgewichtswert

$K = 4$ erreicht ist. Man hat also allgemein zwischen den Begriffen Isotopenaustausch und Isotopieeffekt (beim Isotopenaustausch) streng zu unterscheiden. Der Wert $K = 4$ erklärt sich nun auf folgende Weise: Zu Beginn liege ein Gemisch von z.B. 1000 H-Atomen und 1000 D-Atomen vor. Es sollen keine Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit der H-Atome und der D-Atome bestehen, so daß also keine Isotopieeffekte auftreten können. Bei einer Vereinigung aller dieser Atome zu Wasserstoffmolekülen (etwa durch Zusammenstöße je zweier Atome) entstehen dann nach elementaren Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung

250 Moleküle H-H 250 Moleküle H-D

250 Moleküle D-D 250 Moleküle D-H.

Die Wahrscheinlichkeit für die *Bildung eines* HD-*Moleküls* ist also doppelt so groß wie die für die Bildung z.B. eines H_2-Moleküls. Daher gilt für die Teilchenzahlen:

$$N(\mathrm{HD}) = 2N(\mathrm{H_2}) = 2N(\mathrm{D_2}).$$

Einsetzen dieser Werte in (33.12) liefert $K = 4$.

Im Gleichgewicht gilt für die Teilchenzahlen und damit die Konzentrationen der Reaktionspartner der Reaktion (33.11) bei $K = 4$, also ohne Isotopieeffekte,

$$\tfrac{1}{2} N(\mathrm{HD}) = \sqrt{N(\mathrm{H_2}) \cdot N(\mathrm{D_2})}. \quad (33.13)$$

Das ist eine Schreibweise für die Regel des geometrischen Mittels, die in allgemeiner Form von BIGELEISEN [B 58-2], [B 55-1] hergeleitet und untersucht wurde. In Wirklichkeit ist bei $T = 300\,°\mathrm{K}$ für (33.11) $K_r = 0{,}82$ und damit $K = 3{,}28$. Für entsprechende Reaktionen ohne Beteiligung von Wasserstoffisotopen, z.B. für

$$\mathrm{CO_2^{16}} + \mathrm{CO_2^{18}} \rightleftharpoons 2\,\mathrm{CO^{16}O^{18}}, \quad (33.14)$$

sind die Abweichungen von K_r vom Wert 1 sehr gering und praktisch meist völlig zu vernachlässigen.

Für eine Reaktion

$$\mathrm{A_1} + \mathrm{B_2} \rightleftharpoons \mathrm{A_2} + \mathrm{B_1}, \quad (33.15)$$

bei der nur zwei Isotope eines Elements ausgetauscht werden, ergibt sich aus (28.3) und (33.7)

$$K_r \gtreqless 1 \quad \text{für} \quad \frac{\sigma_2}{\sigma_1} f(\mathrm{A}) \gtreqless \frac{\sigma_2}{\sigma_1} f(\mathrm{B}). \quad (33.16)$$

Das bedeutet: Das Isotop *größerer Masse* reichert sich in der Molekülsorte an, die das größere reduzierte Zustandssummenverhältnis besitzt. Diese Regel ist die Verallgemeinerung einer entsprechenden Regel für den Isotopenaustausch zwischen Molekülen und freien Atomen (s. oben). Aus den Regeln für reduzierte Zustandssummenverhältnisse (§ 28) kann man mit (33.16) allgemeine Gesetzmäßigkeiten für Isotopenaustauschgleichgewichte herleiten.

Für Näherungsrechnungen kann man die Bigeleisensche G-Funktion (28.14) verwenden. Durch Einsetzen von (28.13) in (33.7) entsteht dann

$$K_r = \frac{\{1 + (\sum_i G(u_i)\,\Delta u_i)_\mathrm{A}\}^\alpha}{\{1 + (\sum_j G(u_j)\,\Delta u_j)_\mathrm{B}\}^\beta} \quad (33.17)$$

und daraus für den sehr häufig auftretenden Fall $\alpha = \beta = 1$

$$K_r = 1 + (\sum_i G(u_i)\, \Delta u_i)_A - (\sum_j G(u_j)\, \Delta u_j)_B. \tag{33.18}$$

Die Schreibweise „1 + kleine Zusatzsummanden" ist sehr übersichtlich, für die Isotope von Elementen kleiner Ordnungszahl aber oft zu ungenau.

§ 34. Isotopenaustauschgleichgewichte in realen homogenen und heterogenen Systemen

Für die Berechnung des Isotopenaustauschs zwischen realen Gasen genügen die Formeln für ideale Gase praktisch immer. Der Grund hierfür liegt darin, daß die zwischenmolekularen Wechselwirkungskräfte für isotope Moleküle fast vollkommen übereinstimmen. Isotopieeffekte, die durch Unterschiede in den zwischenmolekularen Kräften hervorgerufen werden – z.B. Dampfdruckunterschiede von isotopen Verbindungen –, sind dementsprechend im allgemeinen um etwa eine Zehnerpotenz schwächer als vergleichbare chemische Isotopieeffekte.

Für eine Isotopenaustauschreaktion

$$A_1 + B_2' \rightleftharpoons A_2 + B_1' \tag{34.1}$$

zwischen Molekülen A in der Gasphase und Molekülen B' in der flüssigen Phase ist die Gleichgewichtskonstante K' wie bei gewöhnlichen chemischen Reaktionen bestimmt durch die Gleichgewichtskonstante K der entsprechenden Reaktion

$$A_1 + B_2 \rightleftharpoons A_2 + B_1$$

in der Gasphase und dem Verhältnis der Gleichgewichtsdampfdrücke der Verbindungen B_2' und B_1':

$$K' = K \frac{P(B_2')}{P(B_1')}. \tag{34.2}$$

Die experimentelle oder rechnerische Ermittlung des Dampfdruckverhältnisses ist, wie oben erwähnt, recht schwierig. Tritt in der flüssigen Phase eine Assoziation oder elektrolytische Dissoziation der Moleküle ein, werden die Verhältnisse weniger übersichtlich. Von WALDMANN [W 43-1] wurde eine Faustregel für die Gleichgewichtskonstanten von Isotopenaustauschreaktionen zwischen Gas und Gaslösung angegeben, die der allgemeinen Regel (33.16) für ideale Gase entspricht. Nach dieser *Waldmannschen Regel* wird das Isotop mit der größeren Masse dort angereichert, wo es mehr Schwingungsfreiheitsgrade besitzt (mehr Schwingungsfreiheitsgrade bedingen mehr Faktoren im reduzierten Zustandssummenverhältnis; vgl. Regel 4 in § 28).

Gleichgewichte in Flüssigkeiten oder Festkörpern sind nur in Ausnahmefällen zuverlässig zu berechnen, beispielsweise dann, wenn die Moleküle in der flüssigen oder festen Phase näherungsweise die gleichen Schwingungsfrequenzen aufweisen wie in der Gasphase. Näheres s. [R 56-1].

§ 35. Die Eyringsche Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten

Zum Verständnis der reaktionskinetischen Isotopieeffekte soll zuerst die Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten von EYRING u.a. [L 50-1] erläutert werden. Danach verläuft eine allgemeine chemische Reaktion (in der Gasphase)

$$A + B \rightleftharpoons C + D \tag{35.1}$$

über einen hypothetischen aktivierten Komplex $X^{\ddagger} = AB$, der durch den Zusammenstoß zweier Moleküle A und B gebildet wird und nach unmeßbar kurzer Zeit in die Moleküle C und D zerfällt. Grundlegend ist nun die Annahme eines ständigen thermodynamischen Gleichgewichts zwischen den aktivierten Komplexen und den Ausgangsstoffen A und B, welches dem Massenwirkungsgesetz

$$\frac{[X^{\ddagger}]}{[A][B]} = K^{\ddagger} \tag{35.2}$$

([A] usw. = Konzentrationen) mit einer Gleichgewichtskonstanten $K^{\ddagger}$ gehorcht. Mit den entsprechenden Zustandssummen wird

$$K^{\ddagger} = \frac{Q^{\ddagger}}{Q(A)\,Q(B)}. \tag{35.3}$$

Ein bestimmter Schwingungsfreiheitsgrad des aktivierten Komplexes entspricht einer Schwingungsbewegung, die zum Zerfall des Komplexes führen kann. Da dieser Zerfall als eine Schwingung sehr niedriger Frequenz $\nu^{\ddagger}$ aufzufassen ist, kann man für den zugehörigen Zustandssummenanteil die klassische Schwingungszustandssumme nach Gl. (27.12) verwenden:

$$Q_{\mathrm{vib,kl}} = \frac{kT}{h\nu^{\ddagger}}. \tag{35.4}$$

Damit wird

$$Q^{\ddagger} = \frac{kT}{h\nu^{\ddagger}}\,Q_{\ddagger}. \tag{35.5}$$

Aus (35.2) und (35.3) ergibt sich mit (35.5)

$$\nu^{\ddagger}[X^{\ddagger}] = [A][B]\,\frac{kT}{h}\,\frac{Q_{\ddagger}}{Q(A)\,Q(B)}. \tag{35.6}$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist $v = \nu^{\ddagger}[X^{\ddagger}]$, andererseits ist die Geschwindigkeitskonstante k_1 der Reaktion (35.1) definiert durch

$$v = k_1\,[A]\,[B]. \tag{35.7}$$

Man erhält so die wichtige Beziehung

$$k_1 = \frac{kT}{h}\,\frac{Q_{\ddagger}}{Q(A)\,Q(B)}. \tag{35.8}$$

Für die Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{[C]\,[D]}{[A]\,[B]} \tag{35.9}$$

der Reaktion (35.1) gilt, falls diese (wie alle Isotopenaustauschreaktionen) bei konstant gehaltener Temperatur ohne Druck- und Volumenänderungen verläuft, die thermodynamische Beziehung

$$\Delta F = -RT \ln K \tag{35.10}$$

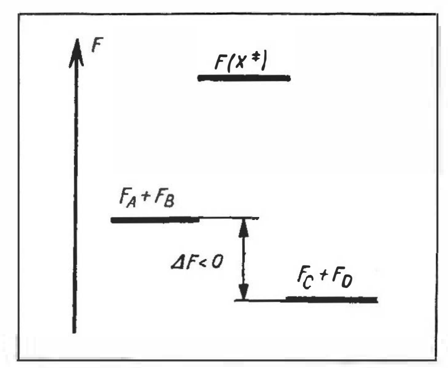


Abb. 28. Freie Energie als thermodynamisches Potential für die Reaktion $A + B \rightleftharpoons C + D$

(vgl. (26.25) und (26.26)); hierbei ist

$$\Delta F = (F_C + F_D) - (F_A + F_B) \quad (35.11)$$

die molare freie Reaktionsenergie.

Man kann sich die Verhältnisse an einem Diagramm für F als thermodynamisches Potential klarmachen (s. Abb. 28). $F(X^{\ddagger})$ ist dabei die hohe freie Energie (pro Mol) des aktivierten Komplexes. Die entsprechende Potentialschwelle muß beim Ablauf der Reaktion überwunden werden. Ist (wie in der Abbildung) $\Delta F < 0$, dann ist formal nach (35.10) $K > 1$, also sind nach (35.9) im Gleichgewicht mehr Moleküle C und D als Moleküle A und B vorhanden. Das ergibt sich auch anschaulich, denn das betrachtete chemische System hat im Zustand (C + D) ein tieferes Potential als im Zustand (A + B), und die Reaktion (35.1) verläuft dementsprechend von links nach rechts leichter als in umgekehrter Richtung.

§ 36. Die Bigeleisensche Theorie der reaktionskinetischen Isotopieeffekte

Unter einem reaktionskinetischen Isotopieeffekt versteht man das Auftreten eines Unterschiedes in den Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 der beiden Reaktionen

$$A_1 + B_1 \rightleftharpoons C_1 + D_1, \qquad (36.1)$$
$$A_2 + B_2 \rightleftharpoons C_2 + D_2$$

oder allgemeinerer Reaktionen, an denen Moleküle verschiedener Isotopenzusammensetzung beteiligt sind. Das Verhältnis der beiden Geschwindigkeitskonstanten ergibt sich aus (35.8) sofort zu

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{Q_{\ddagger 1}}{Q_{\ddagger 2}} \frac{Q(A_2)}{Q(A_1)} \frac{Q(B_2)}{Q(B_1)}. \qquad (36.2)$$

Führt man nach (28.9) und (28.10) neue Zustandssummenverhältnisse f ein, so entsteht

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\nu_1^{\ddagger}}{\nu_2^{\ddagger}} \frac{f(A)\,f(B)}{f_{\ddagger}}. \qquad (36.3)$$

Das ist die Hauptformel der Theorie von Bigeleisen [B 58-1], [B 52-1].

Gegenüber der Theorie der Isotopenaustauschgleichgewichte tritt in der Reaktionskinetik noch ein schwieriges Problem auf, nämlich die Ermittlung des Zustandssummenverhältnisses $f_{\ddagger}$ des *aktivierten Komplexes* und insbesondere die Bestimmung der Frequenzen $\nu^{\ddagger}$. Der aktivierte Komplex stellt ein hypothetisches Gebilde dar, das wegen seiner extrem kurzen Lebensdauer bisher experimentell nicht erfaßt werden konnte. Daher ist man auf plausible Annahmen über seine Struktur

angewiesen, die oft auch theoretisch gut begründet werden können. Die Berechnung von kinetischen Isotopieeffekten wird dadurch vereinfacht, daß in (36.3) wiederum nur die *Verhältnisse* von Zustandssummen eingehen.

Wegen der Unsicherheit, mit der die Daten des aktivierten Komplexes bekannt sind, genügt für Gleichung (36.3) stets (außer für die isotopen Wasserstoffmoleküle) die Verwendung der Bigeleisenschen Näherungsformel (28.13). Man erhält dann z.B. für ein Paar von Reaktionen

$$A_1 + B \rightleftharpoons C_1 + D, \qquad (36.4)$$

$$A_2 + B \rightleftharpoons C_2 + D$$

die Beziehung

$$\frac{k_1}{k_2}\,\frac{\sigma_1\,\sigma_2^{\mp}}{\sigma_2\,\sigma_1^{\mp}} = \frac{\nu_1^{\mp}}{\nu_2^{\mp}}\{1 + (\sum_i G(u_i)\,\Delta u_i)_A - (\sum_j G(u_j^{\mp})\,\Delta u_j^{\mp})_B\}. \qquad (36.5)$$

Oft ist auch die Benutzung der Formel (28.17) ausreichend.

§ 37. Die verschiedenen Arten reaktionskinetischer Isotopieeffekte

Stabile wie radioaktive Isotope werden häufig zur Erforschung von chemischen Reaktionsmechanismen und zur Festlegung der Struktur von chemischen Verbindungen angewandt (vgl. § 64 und Kap. G). Man bedient sich dabei als Hilfsmittel manchmal der reaktionskinetischen Isotopieeffekte. Meist sind diese Effekte aber unerwünscht und müssen durch Korrekturen berücksichtigt werden, falls sie nicht von vernachlässigbarer Größe sind. Diese Effekte können in sehr verschiedenartigen Formen auftreten ([R 56-1], [B 58-1], [B 52-1]).

Zunächst unterscheidet man reguläre und inverse Effekte. Für einen *regulären* Isotopieeffekt gilt $k_1 > k_2$; es reagiert also das Isotop kleinerer Masse oder das Molekül mit diesem Isotop schneller. Ein *inverser* Isotopieeffekt ist dadurch gekennzeichnet, daß umgekehrt das Isotop größerer Masse oder das Molekül mit diesem Isotop eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit hat. Aus (36.2) gewinnt man wegen $k_2 > k_1$ sofort die Bedingung für das Auftreten eines inversen Effektes:

$$f_{\mp} > \frac{\nu_1^{\mp}}{\nu_2^{\mp}} f(A)\, f(B). \qquad (37.1)$$

Falls nur Atome reagieren, lautet die Bedingung wegen $f(A) = f(B) = 1$

$$f_{\mp} > \frac{\nu_1^{\mp}}{\nu_2^{\mp}}. \qquad (37.2)$$

Diese beiden Bedingungen sind bei Beteiligung von H-Isotopen oft erfüllt.

Unter einem *sekundären* Isotopieeffekt versteht man einen kinetischen Isotopieeffekt von meist geringer Größe, der bei Reaktionen mit großen Molekülen durch Isotope hervorgerufen wird, die nicht unmittelbar am Reaktionsablauf, z. B. an der Bildung neuer Bindungen, beteiligt sind.

Schließlich sind intermolekulare und intramolekulare Effekte zu unterscheiden. *Intermolekulare* Isotopieeffekte treten bei Reaktionen vom Typ (36.1) auf. Es handelt sich hier also um jeweils die gleiche chemische Reaktion, an der Moleküle der einen oder der anderen Isotopenzusammensetzung beteiligt sind. Zu dieser Gruppe von Effekten gehören die meisten reaktionskinetischen Isotopieeffekte. Dagegen sind *intramolekulare* Isotopieeffekte von speziellerer Natur; sie zeigen sich beim Zerfall eines verschiedene Isotope eines Elements enthaltenden Moleküls. Ein genauer untersuchtes Beispiel ist die Decarboxylierung von Malonsäure [B 52-1]:

$$C^{12}H_2 \begin{cases} C^{13}OOH \xrightarrow{k_1} C^{12}H_3C^{12}OOH + C^{13}O_2 \\ C^{12}OOH \xrightarrow{k_2} C^{12}H_3C^{13}OOH + C^{12}O_2. \end{cases} \tag{37.3}$$

Das Verhältnis der beiden Geschwindigkeitskonstanten ist hier in sehr guter Näherung einfach gegeben durch

$$\frac{k_1}{k_2} = S \frac{\nu_1^{\ddagger}}{\nu_2^{\ddagger}}, \tag{37.4}$$

wobei S der aus den Symmetriezahlen bestehende Faktor ist. Dieses Verhältnis ist temperaturunabhängig. Die Untersuchung derartiger intramolekularer Effekte liefert eine sehr genaue Bestätigung der Bigeleisenschen Theorie.

LITERATUR

[A 59-1] AMBEGAOKAR, V., Phys. Rev. **114**, 488 (1959)
[B 47-1] BIGELEISEN, J., M. GOEPPERT-MAYER, J. Chem. Phys. **15**, 261 (1947)
[B 52-1] BIGELEISEN, J., J. Phys. Chem. **56**, 823 (1952)
[B 53-1] BIGELEISEN, J., J. Chem. Phys. **21**, 1333 (1953)
[B 55-1] BIGELEISEN, J., J. Chem. Phys. **23**, 2264 (1955)
[B 57-1] Бродский, А. И., Химия изотопов (A. E. BRODSKY, Isotopenchemie), Moskau 1957; deutsche Ausgabe: Berlin 1961
[B 57-2] BIGELEISEN, J., Proc. Int. Symp. on Isotope Separation, Amsterdam 1957, p. 121
[B 57-3] BAERTSCHI, P., W. KUHN, Helv. Chim. Acta **40**, 1084 (1957)
[B 58-1] BIGELEISEN, J., und M. WOLFSBERG, Adv. Chem. Phys. **1**, 15 (1958)
[B 58-2] BIGELEISEN, J., J. Chem. Phys. **28**, 694 (1958)
[B 58-3] BERMAN, R., Z. physik. Chem. Neue Folge **16**, 3 (1958)
[C 60-1] CASANOVA, G., R. FIESCHI, N. TERZI, Nuovo Cim. **18**, 837 (1960)
[F 52-1] FOWLER, R., und E. A. GUGGENHEIM, Statistical Thermodynamics, Cambridge 1952
[H 38-1] HERZFELD, K. F., E. TELLER, Phys. Rev. **54**, 912 (1938)
[H 54-1] HERZBERG, G., Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, New York 1954
[J 63-1] JOHANSEN, H., G. VOJTA, Z. physik. Chem. in Vorbereitung
[L 50-1] LAIDLER, K. J., Chemical Kinetics, New York 1950
[M 56-1] MÜNSTER, A., Statistische Thermodynamik, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1956
[R 35-1] REDLICH, O., Z. physik. Chem. B **28**, 371 (1935)

[R 56-1] Рогинский, С. З., Теоретические основы изотопных методов изучения химических реакций (Roginski, S. S., Theoretische Grundlagen der Isotopenmethoden zur Untersuchung chemischer Reaktionen), Moskau 1956; deutsche Ausgabe in Vorbereitung
[S 51-1] Свердлов, Л. М., ДАН СССР (L. M. Swerdlow, Ber. Akad. Wiss. UdSSR), **78**, 1115 (1951)
[S 59-1] Swihart, J. C., Phys. Rev. **116**, 45 (1959)
[T 51-1] Татевский, В. М., ЖФХ (W. M. Tatewski, J. physik. Chem.), **25**, 261, 274 (1951)
[U 47-1] Urey, H. C., J. Chem. Soc., 562 (1947)
[V 60-1] Vojta, G., Kernenergie **3**, 917 (1960)
[V 60-2] Vojta, G., Kernenergie **3**, 927 (1960)
[V 61-1] Vojta, G., Z. physik. Chem. **217**, 337 (1961)
[V 62-1] Vojta, G., Ann. Phys. **9**, 337 (1962)
[W 43-1] Waldmann, L., Naturwiss. **31**, 205 (1943)
[W 58-1] Waldmann, L., Handbuch der Physik (Herausgeber S. Flügge), Bd. XII, Berlin 1958

D. RADIOCHEMIE

VIII. Entwicklung der Radiochemie

Die Radiochemie, d.h. das chemische Arbeiten mit *radioaktiven Nukliden*, hat – wie die Kernphysik – ihre Wurzeln in der Entdeckung der Radioaktivität von Uransalzen durch BECQUEREL [B 96-1] im Jahre 1896. PIERRE und MARIE CURIE stellten bald darauf fest, daß die Radioaktivität von *Pechblende* viel stärker ist als die von Uransalzen, und schlossen daraus, daß in der Pechblende noch andere radioaktive Elemente vorhanden sind. Die Aufarbeitung von Pechblende führte daraufhin im Jahre 1898 zur Entdeckung des Elementes *Polonium* [C 98-1], das im analytischen Trennungsgang zusammen mit dem Wismut anfällt, und brachte weiter die Entdeckung des *Radiums* [C 98-2], dessen chemische Eigenschaften denen des Bariums sehr stark ähneln. Die Aufarbeitung der Pechblende kann als die erste eigentliche radiochemische Untersuchung bezeichnet werden.

Ein Jahr später schied DEBIERNE aus Pechblende das Element *Actinium* ab, das zusammen mit Eisen und den Seltenen Erden im analytischen Trennungsgang ausfällt. Die Entwicklung ging nun sehr schnell weiter. Bereits 1898 war durch MARIE CURIE und gleichzeitig durch G. C. SCHMIDT die Radioaktivität der Thoriumverbindungen festgestellt worden. OTTO HAHN entdeckte in den Jahren 1905 bis 1907 das *Radiothorium* und das *Mesothorium*. BOLTWOOD entdeckte gleichzeitig mit OTTO HAHN und W. MARKWALD das *Ionium*, ein langlebiges Thoriumisotop, das als Glied der Uranzerfallsreihe auftritt. RAMSAY und GRAY erkannten 1910 die *Emanation* als einatomiges Element.

Alle diese Entdeckungen führten SODDY 1910 zur Formulierung des Begriffs der *Isotopie*. Man hatte inzwischen eine ganze Reihe radioaktiver Isotope isoliert und charakterisiert. Im Falle des Bleis und des Thoriums war festgestellt worden, daß eine Verschiedenheit des Atomgewichtes bei entsprechenden Atomarten keine Verschiedenheit der chemischen Eigenschaften zur Folge haben muß. Danach war es notwendig geworden, den Begriff *Element* neu zu definieren, was von PANETH [P 16-1] und ebenso von HÖNIGSCHMID [H 16-1] im Jahre 1916 vorgenommen wurde. Bei dieser neuen Definition liegt der Nachdruck auf der Kernladungszahl, nach der sich die Elemente unterscheiden, zumal nun die Kernladungszahl mit Hilfe des Moseleyschen Gesetzes (1913) experimentell bestimmbar war. RUSSELL, SODDY, FAJANS und v. HEVESY formulierten 1913 unabhängig voneinander das *radioaktive Verschiebungsgesetz* für den α- und β-Zerfall.

In jener Zeit wurden zum ersten Mal radioaktive Isotope als *Indikatoren* verwendet; v. HEVESY und PANETH [H 13-1] bestimmten die Löslichkeit von PbS und $PbCrO_4$ mit Hilfe des radioaktiven Bleiisotops RaD. Durch Verwendung des Wismutisotops ThC und von Polonium zeigte PANETH 1918, daß *Wismutwasserstoff* und *Poloniumwasserstoff* existieren. Die Darstellung wägbarer Mengen von BiH_3 wurde im gleichen Jahre durch PANETH und WINTERNITZ durchgeführt. Drei Jahre später veröffentlichten PANETH und VORWERK ein Verfahren zur *Oberflächenbestimmung* fester Stoffe mit Hilfe radioaktiver Indikatoren. Durch Anwendung des Bleiisotops ThB wurde die Oberfläche von festem Bleisulfat und Bleichromat bestimmt. Schließlich sei noch die Benutzung radioaktiver Indikatoren zu *Selbstdiffusionsmessungen* durch v. HEVESY und Mitarbeitern genannt.

Neben der Indikatormethode ist die von HAHN entwickelte *Emaniermethode* ein selbständiges radiochemisches Untersuchungsverfahren. Mit Hilfe der Emaniermethode ist es möglich, die Oberflächengröße, die Oberflächenbeschaffenheit und Auflockerungen im Kristallgitter von festen Stoffen zu bestimmen.

Die in den Jahren 1913/1914 von PANETH begonnenen Untersuchungen über die *Adsorption* von in geringer Menge vorhandenen radioaktiven Stoffen und über die Bildung von *Radiokolloiden* führten zur Aufstellung der Panethschen *Adsorptionsregel*. FAJANS beschäftigte sich mit der Fällung radioaktiver Stoffe, die in geringen Konzentrationen vorhanden sind, und gab die nach ihm benannte *Fällungsregel* an. Da zu diesen Regeln nach und nach zahlreiche Ausnahmen bekannt wurden, formulierte HAHN den *Fällungssatz* und den *Adsorptionssatz* (s. S. 143, 144), die strenge Gültigkeit besitzen.

Adsorptionserscheinungen können beim Arbeiten mit radioaktiven Isotopen, wenn diese in sehr kleinen Konzentrationen ohne eine Beimengung von inaktiven Isotopen vorliegen, sehr lästig werden und zu einem großen Verlust an Aktivität im Laufe der chemischen Untersuchung führen. Deshalb löst man häufig vor der Untersuchung in solchen Lösungen Substanzen auf, die ein entsprechendes inaktives Isotop enthalten, so daß die Gesamtkonzentration auf ein normales Maß, etwa 10^{-3} molar, ansteigt. Der inaktive Stoff wirkt dann als *Träger* (vgl. S. 140) für den radioaktiven. Eine Adsorption an Gefäßwänden, Niederschlägen usw. führt nun nicht mehr zu einem nennenswerten Aktivitätsverlust, weil die in großem Überschuß vorhandene Trägersubstanz bevorzugt adsorbiert wird. Als Träger werden nicht immer Substanzen mit entsprechenden inaktiven Isotopen verwendet, sondern auch solche, die in ihren chemischen Eigenschaften sehr stark dem zu untersuchenden radioaktiven Stoff ähneln, aber nicht zum gleichen Element gehören wie der radioaktive Stoff. Im Laufe der Untersuchung bleibt auch in diesem Fall die radioaktive Substanz bevorzugt bei ihrem Träger. Durch besondere chemische Verfahren kann man schließlich Träger und radioaktiven Stoff wieder voneinander trennen und erhält dadurch ein *trägerfreies Präparat* zurück. Hat man der radioaktiven Substanz aber, wie oben beschrieben, eine chemisch gleiche, aber inaktive Substanz beigemengt, so ist eine Abtrennung des Trägers meist nicht mehr mit einfachen Mitteln möglich.

Die Entwicklung der Radiochemie verzweigt sich nun so stark, daß im Rahmen dieses Kapitels nur noch die markantesten Entdeckungen genannt werden können.

In den Jahren 1918/19 entdeckten HAHN und MEITNER und unabhängig davon SODDY und CRANSTON das Element *Protaktinium* mit der Ordnungszahl 91. Außerordentlich wichtig für die Radiochemie war die Erzeugung künstlicher radioaktiver Elemente mit Hilfe von α-Strahlen durch das Ehepaar JOLIOT-CURIE im Jahre 1934. In der Folgezeit konnten neben den natürlich radioaktiven auch *künstlich radioaktive Isotope* für die Forschung herangezogen werden. Auch FERMI erhielt 1934 künstlich radioaktive Isotope durch Neutroneneinwirkung auf inaktive Elemente. Die Neutronenversuche FERMIS wurden von HAHN, MEITNER und STRASSMANN [H 36-1] am Uran fortgesetzt. Zunächst war man der Ansicht, daß durch Neutronenbeschuß von Uran *Transurane* entstünden. Im Jahre 1937 wurde von HAHN, MEITNER und STRASSMANN das künstliche Uranisotop mit der Massenzahl 239 nachgewiesen. Ein Jahr später folgte die berühmte Entdeckung von HAHN und STRASSMANN [H 39-1], daß durch Neutroneneinwirkung Uran in Barium und Krypton *aufgespalten* werden kann.

Neben der Erforschung der Kernspaltungsreaktionen wurden ab 1940 Elemente hergestellt und erforscht, die in ihren Ordnungszahlen auf das Uran folgen. Auf diesem Gebiet haben sich vor allem SEABORG und seine Mitarbeiter hervorgetan. SEABORG entwickelte zur Erforschung der Eigenschaften des *Plutoniums*, das zunächst nur in einer Menge von 10^{-10} g vorlag, die *ultramikrochemischen Untersuchungsmethoden*. Bis heute kennt man 11 Transurane. Das zuletzt entdeckte Element besitzt die Ordnungszahl 103 und heißt *Lawrencium*.

Die Radiochemie hat heute eine große Bedeutung in der Reaktortechnik, wo vor allem die Aufarbeitung der verbrauchten Kernbrennstoffe eine große Rolle spielt. Schließlich soll noch die sich in schneller Entwicklung befindende *Strahlenchemie* erwähnt werden, die eingeteilt wird in die schon länger bekannte *Photochemie* und in die *Radiationschemie* (radiation chemistry). In der Radiationschemie untersucht man die von ionisierender Strahlung in Materie hervorgerufenen Reaktionen.

IX. Die Chemie wichtiger radioaktiver Atomarten

§ 38. Natürlich radioaktive Elemente

a) Radium

Vor der Entdeckung der Uranspaltung war das zur Gruppe der Erdalkalimetalle gehörende *Radium* das wichtigste natürlich radioaktive Element. Bei der Aufarbeitung von *Pechblendenrückständen* entdeckten P. und M. CURIE in Zusammenarbeit mit BÉMONT, daß ein beträchtlicher Teil der Aktivität der Pechblende sich im analytischen Trennungsgang zusammen mit Barium niederschlägt. In langwieriger Arbeit gelang es dem Ehepaar CURIE, ausgehend von zwei Waggons Pechblendenrückständen 100 mg reines *Radiumbromid* herzustellen. Metallisches Radium wurde 1910 von M. CURIE und DEBIERNE durch Reduktion von *Radiumchlorid* an einer

Quecksilberkathode erhalten. Das so entstandene Amalgam wurde durch Destillation im Wasserstoffstrom und schließlich im Vakuum von Quecksilber befreit. Das Metall schmilzt bei 960 °C und siedet bei 1140 °C. Es scheint unedler zu sein als Barium und bedeckt sich an der Luft bald mit einer schwarzen Schicht, die vermutlich aus Radiumoxyd und Radiumnitrid besteht. Das *Normalpotential* des Radiums wurde von LATIMER zu −2,90 V abgeschätzt und liegt damit in der Nähe des für Barium berechneten Normalpotentials von −2,92 V. Beide Werte sind jedoch mit einer Unsicherheit behaftet. Die Salze des Radiums sind, dem allgemeinen Gange in der Erdalkaligruppe folgend, gewöhnlich schwerer löslich als die des Bariums, wie aus den Beispielen der Tabelle 8 folgt.

Tabelle 8.
Löslichkeiten einiger Erdalkalisalze in g/100 g H_2O *bei* 20 °C

Salz	Löslichkeit	Salz	Löslichkeit
$SrCl_2$	53,8	$Sr(NO_3)_2$	70,9
$BaCl_2$	35,7	$Ba(NO_3)_2$	8,6
$RaCl_2$	24,5	$Ra(NO_3)_2$	13,9
$SrBr_2$	98	$SrSO_4$	$1,14 \cdot 10^{-2}$
$BaBr_2$	104,1	$BaSO_4$	$2,3 \cdot 10^{-4}$
$RaBr_2$	70,6	$RaSO_4$	$1,4 \cdot 10^{-4}$

Der Löslichkeitsunterschied der Bromide wird häufig zur Trennung des Radiums vom Barium ausgenutzt.

In seinen Eigenschaften schließt sich das Radium dem homologen Barium so eng an, daß eine chemisch quantitative Bestimmung neben Barium sehr schwierig ist. Nach HEYROWSKI läßt sich Radium neben Barium polarographisch bestimmen. Als weitere Bestimmungsmethode ist natürlich auch die Ermittlung der Strahlenaktivität geeignet, wenn man sicher ist, daß in dem Präparat außer Radium und seinen Folgeprodukten keine weiteren radioaktiven Isotope enthalten sind.

Zur *Radiumgewinnung* schließt man Pechblende mit Salpetersäure oder Königswasser auf. Falls das Mineral kein oder nur sehr wenig Barium enthält, gibt man Bariumchlorid als Träger (s. S. 140) hinzu. Man entfernt die Salpetersäure durch mehrmaliges Eindampfen mit Salzsäure und trennt die Metalle der Schwefelwasserstoff- und der Schwefelammoniumgruppe auf die übliche Weise ab. Aus dem Filtrat oder, besser, dem Zentrifugat dieser Fällungen wird dann Radium zusammen mit Barium als Sulfat durch Zugabe eines geringen Überschusses an verdünnter Schwefelsäure abgeschieden. Bei Gegenwart von Seltenen Erden, Titan, Zirkonium, Niob und Tantal empfiehlt sich der direkte Aufschluß des Minerals mit konzentrierter Schwefelsäure oder – noch besser – mit einer Schmelze von Kaliumhydrogensulfat. Barium muß dabei immer in ausreichender Menge zugegen sein. Aus der erhaltenen Schmelze laugt man mit Hilfe von verdünnter Schwefelsäure die Seltenen Erden als Sulfate, Titan und Zirkonium als Sulfatokomplexe aus. Im Rückstand verbleiben Barium- und Radiumsulfat, Oxydaquate von Niob und Tantal und Kieselsäure. Die Niob-

und Tantalverbindungen werden mit Ammoniumoxalat komplex gelöst. Der nun verbleibende Rückstand wird mit Natriumcarbonat geschmolzen, wobei die Sulfate von Barium und Radium in Carbonate und die Kieselsäure in Natriumsilicat übergehen. Nach dem Auslaugen der Schmelze mit verdünnter Sodalösung liegen Barium- und Radiumcarbonat im Rückstand vor, die leicht durch Behandeln mit geeigneten Säuren (z.B. Bromwasserstoffsäure) in entsprechende Salze überführt werden können. Beim Arbeiten mit Radium ist äußerste Vorsicht geboten, weil es in seiner Giftigkeit dem berüchtigten Isotop Sr^{90} nicht nachsteht.

b) Polonium

Noch vor der Entdeckung des Radiums wurde von P. und M. Curie das *Polonium* bei der Aufarbeitung von *Pechblendenrückständen* als ein Element gefunden, das sich im analytischen Trennungsgang zusammen mit Wismut abscheidet. Die Trennung von Wismut gelang durch fraktionierte Hydrolyse von poloniumhaltigem Wismutnitrat. Polonium wird auf Silber-, Kupfer- und Wismutstreifen, die in eine poloniumhaltige Lösung eintauchen, abgeschieden. Es ist also edler als diese Metalle. Am besten eignet sich zur Herstellung einer reinen Poloniumlösung die Abscheidung auf dünnen Silberstreifen, die dann in Salpetersäure aufgelöst werden. Das mit in Lösung gegangene Silber wird als Chlorid ausgefällt. Von edleren Metallen als Silber, z.B. Gold oder Platin, wird Polonium nicht abgeschieden. Sättigt man aber ein Platinblech elektrolytisch mit Wasserstoff und bringt es in eine Poloniumlösung, die etwa 0,01 normal an Säure ist, so verdrängt das Polonium den Wasserstoff und scheidet sich auf dem Platin ab. Durch Kochen des Bleches in Säuren läßt sich jedoch das Polonium nur etwa zu 90% wieder entfernen, der Rest verflüchtigt sich erst bei längerem Erhitzen des Bleches auf 1000 °C. Daher scheidet man besser Polonium elektrolytisch auf Goldblechen ab.

Polonium wird kathodisch und anodisch abgeschieden, es ist also amphoter und bildet Kationen und Anionen. Die von Joliot nach der Methode von Paneth und v. Hevesy bestimmten *kritischen Abscheidungspotentiale* betragen +0,37 V und +1,12 V.

Für Polonium sind nur relativ kurzlebige Isotope bekannt. Es ist daher auch seltener als Radium. Von P. und M. Curie wurde das Isotop Po^{210} entdeckt, dessen Halbwertszeit 138 Tage beträgt. Das bis jetzt bekannte langlebigste Poloniumisotop hat die Massenzahl 209 und eine Halbwertszeit von 103 Jahren. Es wurde künstlich in der Kernreaktion

$$_{83}Bi^{209} + {}_1H^2 \rightarrow {}_{84}Po^{209} + 2\,{}_0n^1$$

erhalten. Für Polonium ist also kein inaktives oder sehr langlebiges Trägerisotop vorhanden; Untersuchungen mit diesem Element müssen trägerfrei durchgeführt werden und sind daher erschwert, zumal Polonium zur Adsorption an Gefäßwänden und zur Bildung von Radiokolloiden (s. S. 139) neigt.

Das Element gehört in die VI. Gruppe des Periodischen Systems. In seinen Eigenschaften entspricht es dem homologen Tellur. Die wichtigste Oxydationszahl des

Poloniums beträgt +4. Aus salzsaurer Lösung wird es zusammen mit Ammoniumhexachlorostannat(IV), Ammoniumhexachloroplumbat(IV), Ammoniumhexachlorotellurat(IV) und Ammoniumhexachloroplatinat(IV) durch isomorphen Einbau niedergeschlagen. Die Oxydationszahl +6 des Poloniums ist nur mit starken Oxydationsmitteln zu erreichen. Die Existenz von Poloniumwasserstoff, in dem die Oxydationszahl −2 für Polonium auftritt, wurde von PANETH bewiesen.

Ein Arbeiten mit Poloniumverbindungen in wägbaren Mengen ist wegen der Strahlenaktivität nicht einfach. Bereits 0,2 mg des Metalls haben eine Aktivität von 1 Curie. BEAMER und MAXWELL machten den Versuch, die Kristallstruktur des metallischen Poloniums an einer 0,1-mg-Probe zu bestimmen. Sie fanden zwei Formen, *α-Polonium* mit rhomboedrischer und *β-Polonium* mit kubischer Struktur. Die α-Form soll bei etwa 75 °C in die β-Form übergehen. Die Dichte von α-Polonium wird zu 9,4 ± 0,5 g/cm³ angegeben.

Die α-Strahlung des Isotops $_{84}Po^{210}$ wird häufig im Gemisch mit Beryllium zur Erzeugung von Neutronen ausgenutzt. Es läuft dabei die Kernreaktion

$$_{4}Be^{9} + _{2}He^{4} \rightarrow _{6}C^{12} + _{0}n^{1}$$

ab. Eine Quelle mit 1 Curie Po^{210} liefert einen Neutronenfluß von etwa $10^{6}\,sec^{-1}$.

c) Astat

Das Element mit der Ordnungszahl 85 ist nach dem Periodischen System ein Halogen. Es wurde 1940 zum ersten Mal von CORSON, MACKENZIE und SEGRÈ durch Beschuß von Wismut mit α-Teilchen der Energie 32 MeV erhalten. Die entsprechende Reaktion läßt sich durch

$$_{83}Bi^{209} + _{2}He^{4} \rightarrow _{85}At^{211} + 2\,_{0}n^{1}$$

darstellen. Drei Jahre später fanden KARLIK und BERNERT das *Astat* als Glied in der Uran-, der Aktinium- und der Thoriumzerfallsreihe auf. Auch in der Neptuniumreihe kommt das Astat vor, allerdings in einem sehr kurzlebigen Isotop At^{217} mit der Halbwertszeit 0,018 sec. Nach dem heutigen Stand der Forschung ist das künstlich hergestellte At^{210} mit einer Halbwertszeit von 8,3 h das langlebigste Astatisotop. Danach folgt At^{211} mit einer Halbwertszeit von 7,2 h. Die natürlich vorkommenden Isotope haben alle noch viel kürzere Halbwertszeiten. Auf diese Weise ist der Name Astat, das Unbeständige, für das Element gerechtfertigt.

Die chemischen Eigenschaften des Astats entsprechen dem, was man für ein höheres Homologes des Jods erwartet. Es läßt sich mit Isopropyläther aus saurer, wäßriger Lösung ausschütteln. Von schwefliger Säure, von Zink in saurer Lösung, von Natriumsulfit und Natriumstannit wird es zur Oxydationsstufe −1 reduziert, und in diesem Zustand fällt Astat praktisch nicht mit Silberjodat aus. Wird es aber durch unterchlorige Säure oxydiert, so gelangt es zu einer Oxydationsstufe (+5), in der es von Silberjodat mit aus der Lösung herausgenommen wird. Sicher sind nachgewiesen für Astat die Oxydationsstufen −1, 0 und +5. Daneben gibt es Anzeichen für mindestens noch eine Oxydationsstufe zwischen 0 und +5. Das Element ähnelt in seinen Eigenschaften stark dem Jod, jedoch ist es etwas metallischer als das Jod, was dem

allgemeinen Gang innerhalb einer Gruppe im Periodischen System entspricht. Es wird ähnlich dem Polonium aus verdünnter salpetersaurer Lösung auf metallischem Cu, Bi und Hg abgeschieden und fällt auch zusammen mit schwerlöslichen Sulfiden aus.

d) Radon

P. und M. CURIE bemerkten bereits 1898, daß Luft, die in Kontakt mit Radiumverbindungen war, *Aktivität* annimmt. DORN zeigte zwei Jahre später, daß diese Aktivität von einem Gas herrührt, das von Radium abgegeben wird. RUTHERFORD, SODDY und RAMSAY fanden, daß das Spektrum des neuen Gases dem des Xenons ähnelt. Damit war die Zugehörigkeit des Gases zur Gruppe der Edelgase wahrscheinlich. *Radon* müßte danach durch α-Zerfall aus Radium entstehen, was durch Molekulargewichtsbestimmungen am Radon durch PERKINS, DEBIERNE und RAMSAY und GRAY bewiesen wurde. Das erhaltene Atomgewicht von 222,4 ist etwa um vier Einheiten kleiner als das von Radium.

Das langlebigste Isotop des Radons ist Rn^{222} mit einer Halbwertszeit von 3,825 d. Es steht damit auch hier kein langlebiger oder inaktiver Träger zum Studium der Eigenschaften des Elementes zur Verfügung. Als Edelgas ist Radon chemisch inaktiv. Es bildet keine eigentlichen chemischen Verbindungen. Die bisweilen als *Edelgasverbindungen* angesprochenen Substanzen beruhen auf Einlagerungen der Edelgase in Gitterhohlräume anderer Verbindungen, wie z.B. Eis, die dadurch nur wenig aufgeweitet werden. Die Dichte des Eisgerüstes dieser sog. *Gashydrate*, das allerdings nur beständig ist, wenn ein Teil der Hohlräume mit indifferenten Molekeln ausgefüllt ist, betrüge 0,83 g/cm³, ist also nicht viel kleiner als die des gewöhnlichen Eises von 0,92 g/cm³. Die *Einlagerungsstrukturen* werden durch van der Waalssche Kräfte zusammengehalten. Die definierte Zusammensetzung solcher Substanzen rührt von der bestimmten Anzahl von Gitterhohlräumen pro Elementarzelle der gerüstbildenden Substanz her. Für die Gashydrate, z. B. $Xe \cdot 6\,H_2O$ oder auch $SO_2 \cdot 6\,H_2O$, $Cl_2 \cdot 6\,H_2O$ usw., hat v. STACKELBERG den Einlagerungscharakter durch Röntgenstrukturbestimmungen eindeutig nachgewiesen. Auch WIBERG und KARBE haben mit Hilfe kryoskopischer Messungen und in präparativen Versuchen gezeigt, daß eine eigentliche Verbindungsbildung bei Edelgasen nicht eintritt.

Die Existenz eines Gashydrates von Radon mit der Zusammensetzung $Rn \cdot 6\,H_2O$ hat NIKITIN bewiesen. Radon wird nach NIKITIN isomorph eingebaut in das Gitter von $SO_2 \cdot 6\,H_2O$. Ebenso hat NIKITIN gefunden, daß Radon mit Phenol zusammentritt zu $Rn \cdot 2\,C_6H_5OH$. Die Substanz ist isomorph mit $H_2S \cdot 2\,C_6H_5OH$. Von Xenon, dem nächst niederen Homologen des Radons ist ebenso eine Substanz der Zusammensetzung $Xe \cdot 2\,C_6H_5OH$ bekannt. Radioaktive Edelgase nennt man im allgemeinen *Emanationen*. Durch Ermittlung der gesamten in einer bestimmten Zeit entwickelten Emanation lassen sich Rückschlüsse auf die Menge der vorhandenen Muttersubstanz ziehen. Auf diese Art lassen sich z. B. *Aktinium* und *Thorium* analytisch bestimmen.

Ist in einem festen Stoff ein radioaktives Nuklid vorhanden, das eine Emanation bildet, so wird gewöhnlich ein Teil dieser Emanation aus dem festen Stoff entweichen. Der Prozentsatz an entweichendem Gas zur gebildeten Gesamtmenge wird um

so größer sein, je lockerer der Stoff aufgebaut ist. Man kann also durch Bestimmung des Emaniervermögens Aussagen gewinnen über den Aufbau, die Oberflächenbeschaffenheit des festen Stoffes, über Umwandlungsreaktionen in der festen Phase usw. Nach der eingehenden Diskussion von FLÜGGE und ZIMENS [F 39-1] erscheinen die Emaniervorgänge nicht so einfach, wie früher angenommen wurde. Eine Übersicht über die *Emaniermethode* findet man bei HAHN [H 36-2].

e) Francium

Das Element *Francium* hat die Ordnungszahl 87 und gehört zur Gruppe der Alkalimetalle. Es wurde im Jahre 1939 durch Frau PEREY als Verzweigungsglied in der Aktiniumreihe entdeckt. Die α-Strahlung des *Aktiniums* (Ordnungszahl 89) hatten bereits CRANSTON und später MEYER, HESS und PANETH beobachtet, jedoch war das dabei entstehende Element 87 nicht isoliert worden. Die Halbwertszeit des von Frau PEREY untersuchten Isotops Fr^{223} beträgt 22 min. Alle anderen bis jetzt bekannten Isotope haben noch kürzere Halbwertszeiten.

Francium zeigt die typischen Eigenschaften eines Alkalimetalles. Die einzige Oxydationsstufe ist +1. Aus einer Lösung wird es von den analytischen Gruppenreagenzien, wie Salzsäure, Schwefelwasserstoff, Ammoniakwasser, Ammoniumsulfid, Ammoniumcarbonat, nicht abgeschieden. Es fällt aus zusammen mit Kalium-, Rubidium- oder Cäsiumhexachloroplatinat(IV), -hexachlorostannat(IV), -hexachloroantimonat(V), -hexachlorowismutat(V) und -hexanitrokobaltat(III). Auch zusammen mit Cäsiumperchlorat ist es fällbar. Eine partielle Trennung von Cäsium gelang in n-HNO_3-Lösung mit Hilfe des Ionenaustauschers Dowex-50. Francium wird vom Austauscherharz etwas fester gehalten als Cäsium.

f) Aktinium

DEBIERNE entdeckte 1899 das *Aktinium* bei der Aufarbeitung von *Pechblendenrückständen*. Es erscheint im Trennungsgang bei der Fraktion der Seltenen Erden und bleibt im Laufe der weiteren Reinigung zusammen mit dem Lanthan. Auf Grund der etwas größeren Basizität des Aktiniums in bezug auf das Lanthan ist durch fraktionierte Hydroxydfällung eine gewisse Trennung vom Lanthan möglich. Die quantitative Trennung gelang erst in der letzten Zeit mit Hilfe von *Ionenaustauschern*.

Aktinium ist etwa 2000mal seltener als Radium. Eine Aufarbeitung von Pechblende führt daher nicht zu nennenswerten Mengen an Aktinium. HAGEMANN hat 1947 durch Bestrahlen von 1 g Radium im Reaktor mit Hilfe der Reaktion

$$_{88}Ra^{226} + {_0n^1} \rightarrow {_{88}Ra^{227}} + \gamma; \quad {_{88}Ra^{227}} \xrightarrow[41{,}2\text{m}]{\beta} {_{89}Ac^{227}}$$

das Aktiniumisotop mit der Massenzahl 227 künstlich erzeugt. Die Abtrennung des entstandenen Isotops von Radium gelang durch Extraktion mit Benzollösungen von *Thenoyltrifluoroaceton*, $C_4H_3S{-}CO{-}CH_2{-}CO{-}CF_3$ (Thiophenring mit S), das sich auch bei anderen Tren-

nungsoperationen bewährt hat. Blei-; Wismut- und Poloniumverunreinigungen wurden anschließend mit einer Fällung von Bleisulfid entfernt. Auf diese Weise gelang die Isolierung von 0,75 mg Aktinium in Form des Hydroxyds. An weiteren Verbindungen des Aktiniums wurden das Oxyd, das Halogenid und Hydroxohalogenid, das Sulfid, das Phosphat und das Oxalat erhalten. In allen Verbindungen ist Aktinium dreiwertig. Bereits v. HEVESY hatte 1913 die Dreiwertigkeit des Aktiniums durch Diffusionsmessungen nachgewiesen. Zu radiochemischen Untersuchungen des Aktiniums ist das Isotop Ac^{227} wegen seiner geringen β-Energie ($< 0{,}046$ MeV) nicht so gut geeignet wie das von HAHN 1908 entdeckte *Mesothorium II*, ein Aktiniumisotop der Massenzahl 228, dessen β-Energie 2 MeV beträgt und das eine bequeme Halbwertszeit von 6,13 h besitzt. Man benutzt deshalb häufig Mesothorium II als Aktiniumindikator.

g) Thorium

Das auf Aktinium folgende *Thorium* ist wahrscheinlich das erste Element in der Reihe der *Aktiniden*, bei denen das $5f$-Elektronen-Niveau aufgefüllt wird (s. [K 46-1]). Die Aktiniden entsprechen damit den Seltenen Erden oder Lanthaniden (Cer, das erste Element der Reihe folgt auf Lanthan), bei denen bekanntlich eine Auffüllung des $4f$-Niveaus stattfindet. Allerdings tritt die Geschlossenheit der Aktinidenreihe nicht so deutlich zutage, wie dies bei den Seltenen Erden der Fall ist. Man findet bei Thorium Beziehungen zur 4. Nebengruppe des Periodischen Systems, also zu Titan, Zirkonium und Hafnium, das *Protaktinium* hat Ähnlichkeiten mit Tantal aus der 5. Nebengruppe, und *Uran* kann in gewisser Weise mit Wolfram (6. Nebengruppe) verglichen werden. Das ist auf den nur geringen Energieunterschied zwischen $5f$- und $6d$-Elektronen zurückzuführen. Dennoch muß man aber die Zusammengehörigkeit der Aktiniden anerkennen. *Neptunium* hat bereits vom Rhenium (7. Nebengruppe) deutlich verschiedene Eigenschaften. Neben der einheitlichen Elektronenkonfiguration ist weiterhin die *Aktinidenkontraktion*, d.h. die Abnahme des Radius von Ionen gleicher Ladung, ausgehend vom Thorium, ein gemeinsames Merkmal der Reihe, so wie die *Lanthanidenkontraktion* bei den Seltenen Erden auftritt. Das *Curium*, bei dem das $5f$-Niveau halb aufgefüllt ist (s. Tabelle 9), kommt im wesentlichen dreiwertig vor, ist also mit dem homologen *Gadolinium* vergleichbar. *Americium* kann bisweilen zweiwertig auftreten und entspricht damit dem Europium.

Das Element Thorium wurde 1828 von BERZELIUS entdeckt. Die Radioaktivität der Thoriumverbindungen erkannten 1899 M. CURIE und gleichzeitig G. C. SCHMIDT. Thorium ist ein relativ häufiges Element, das aber selten in eigenen Mineralien angereichert ist. Es kommt hauptsächlich im *Monazitsand* vor, der ein Gemisch von Phosphaten und Silicaten der Seltenen Erden, des Thoriums, Zirkons und Hafniums darstellt. Der Monazitsand wird am besten mit konzentrierter heißer Schwefelsäure aufgeschlossen. Beim partiellen Neutralisieren des Aufschlußgutes fällt Thoriumsulfat bzw. Thoriumphosphat zusammen mit den Phosphaten von Zirkonium und Hafnium und der Seltenen Erden aus. Die weitere *Abtrennung* des Thoriums gelingt durch Extraktion mit Natriumcarbonat oder Ammoniumoxalat, wobei sich lösliche

Tabelle 9. Vergleich der Lanthaniden und der Aktiniden

Element	Elektronen-konfiguration	Wertigkeit	Element	Elektronen-konfiguration	Wertigkeit
Cer	$4f\ 5d\ 6s^2$	+3+4	Thorium	$(5f\ 6d\ 7s^2)$	+4
Praseodym	$4f^2\ 5d\ 6s^2$	+3+4(+5)	Protak-tinium	$(5f^2\ 6d\ 7s^2)$	+4+5
Neodym	$4f^3\ 5d\ 6s^2$	+3(+4)	Uran	$5f^3\ 6d\ 7s^2$	+3+4+5+6
Promethium	$4f^4\ 5d\ 6s^2$	+3	Neptunium	$(5f^4\ 6d\ 7s^2)$	+3+4+5+6
Samarium	$4f^5\ 5d\ 6s^2$	+2+3	Plutonium	$(5f^6\ 7s^2)$	+3+4+5+6
Europium	$4f^7\ 6s^2$	+2+3	Americium	$5f^7\ 7s^2$	+2+3+4+5+6
Gadolinium	$4f^7\ 5d\ 6s^2$	+3	Curium	$(5f^7\ 6d\ 7s^2)$	+3(+4)
Terbium	$4f^8\ 5d\ 6s^2$	+3+4	Berkelium	$(5f^8\ 6d\ 7s^2)$	+3+4
Dysprosium	$4f^9\ 5d\ 6s^2$	+3+4(+5)	Californium	$(5f^{10}\ 7s^2)$	+3
Holmium	$4f^{10}\ 5d\ 6s^2$	+3	Einsteinium	$(5f^{11}\ 7s^2)$	+3
Erbium	$4f^{11}\ 5d\ 6s^2$	+3	Fermium	$(5f^{12}\ 7s^2)$	+3
Thulium	$4f^{12}\ 5d\ 6s^2$	+3	Mende-levium	$(5f^{13}\ 7s^2)$	+3
Ytterbium	$4f^{14}\ 6s^2$	+2+3	Nobelium	$(5f^{14}\ 7s^2)$	
Lutethium	$4f^{14}\ 5d\ 6s^2$	+3	Lawrencium	$(5f^{14}\ 6d\ 7s^2)$	

Carbonato- bzw. Oxalatokomplexe des Thoriums bilden. Natürlich führt auch die Abtrennung mit *Ionenaustauschern* zum Ziel.

Zur Trennung des Thoriums von vierwertigem Cer und Uran ist Wasserstoffsuperoxyd geeignet. Das vierwertige Cer wird durch Wasserstoffsuperoxyd zur dreiwertigen Stufe reduziert, vierwertiges Uran geht in die sechswertige Stufe über. Beide Elemente bleiben dabei in Lösung, während Thorium in neutraler oder schwachsaurer Lösung als Peroxydverbindung ausfällt. Auch Thoriumjodat ist eine geeignete Fällungsform für Thorium.

Die zahlreichen Verbindungen des Thoriums können hier nicht aufgezählt werden. Allgemein ist zu sagen, daß Thorium ausgesprochen vierwertig ist und, wie bereits erwähnt, zur Komplexbildung neigt. Früher wurde Thorium vor allem wegen seiner Verwendung zur Herstellung von Gasglühstrümpfen gewonnen. Seit dem Rückgang dieser Industrie ist Thorium Nebenprodukt der Monazitsandaufbereitung, der vor allem auf Cer, Praseodym, Neodym und andere Seltene Erden aufgearbeitet wird. Neuerdings gewinnt aber das Thorium wieder zunehmend an Interesse, da aus Th^{232} nach der Reaktion

$$_{90}Th^{232} + {}_0n^1 \rightarrow {}_{90}Th^{233} + \gamma; \quad {}_{90}Th^{233} \xrightarrow[22{,}4\,m]{\beta} {}_{91}Pa^{233} \xrightarrow[27{,}0\,d]{\beta} {}_{92}U^{233}$$

spaltbares Uran hergestellt werden kann.

h) Protaktinium

Das langlebigste Isotop des Elementes *Protaktinium* wurde im Jahre 1918 von HAHN und MEITNER und im gleichen Jahre auch von SODDY und CRANSTON entdeckt. Es handelt sich um das Isotop mit der Massenzahl 231 und der Halbwertszeit

$3{,}43 \cdot 10^4$ a. Die Isolierung gelang aus *Pechblendenrückständen* unter Zugabe von Tantal(V)-oxyd als Träger. Es war nicht möglich, Protaktinium völlig von Tantal zu trennen. Erst durch Verwendung von Zirkoniumphosphat als Träger durch v. GROSSE wurde Protaktinium rein erhalten. In neuerer Zeit wurden eine ganze Reihe von Vorschriften für die Isolierung von Protaktinium aus Uranerzen oder aus Pechblendenrückständen gegeben. LARSON, KATZIN und HAUSMANN bzw. THOMPSON, VAN WINKLE und MALM benutzten Mangandioxyd als Träger. Auch *Ionenaustauscher* und *Lösungsmittelextraktion* mit Diisopropylketon wurden zur Protaktiniumreinigung herangezogen.

Interessant ist die Verwendung von *Titandioxyd* als Träger nach ZAVIZZIANE. Die Trägerwirkung ist dann besonders groß, wenn Natriumhydrogensulfit als Reduktionsmittel zugegeben wird, ein Zeichen dafür, daß Protaktinium in der Oxydationsstufe +4 vorkommen kann.

Als Quelle für Protaktinium ist noch Th^{230} zu erwähnen, das über die Kernreaktion

$$_{90}\mathrm{Th}^{230} + {}_0n^1 \rightarrow {}_{90}\mathrm{Th}^{231} + \gamma; \quad {}_{90}\mathrm{Th}^{231} \xrightarrow[25{,}64\,\mathrm{h}]{\beta} {}_{91}\mathrm{Pa}^{231}$$

in das langlebigste Protaktiniumisotop umgewandelt werden kann. Ein Verfahren zur Gewinnung von Th^{230} aus kanadischen Pechblendenrückständen in befriedigenden Ausbeuten (700 g Rückstand ergeben 12,3 mg Th^{230}) haben VAN CLEAVE und BAERG angegeben.

i) Uran

Das eine zentrale Stellung unter den radioaktiven Elementen einnehmende *Uran* wurde bereits 1789 von KLAPROTH entdeckt. PELIGOT zeigte aber 1841, daß KLAPROTH nicht das Element selbst, sondern dessen Dioxyd UO_2 in Händen hatte. Die Darstellung des Metalles gelang PELIGOT durch Reduktion von UCl_4 mit Kalium.

Das Uran wurde zweimal in den Mittelpunkt des Interesses gerückt. Zum ersten Mal, als BECQUEREL die *Radioaktivität* am Uran entdeckte, und zum zweiten Mal, als HAHN und STRASSMANN die *Uranspaltung* fanden.

Die Chemie des Urans ist wegen der Wichtigkeit des Elementes eingehend untersucht worden. Es können hier nur die wesentlichsten Eigenschaften berichtet werden.

Uran ist ziemlich weit verbreitet. Hauptquellen für das Element sind die *Pechblende*, die Uran in oxydischer Form enthält, und der *Karnotit*, ein Kaliumuranylvanadat. In letzter Zeit versucht man, auch die geringen Uranmengen zu gewinnen, die in Phosphatmineralien vorhanden sind. Als Gewinnungsmethode wird vorgeschlagen die Ausfällung als Uran(IV)-phosphat nach dem Aufschluß des Phosphatminerals (Apatit) mit Schwefelsäure und nach der Abtrennung des dabei entstandenen Gipses. Uran ist in der Aufschlußlösung im sechswertigen Zustand vorhanden und muß zur Fällung mit Formaldehydsulfinat reduziert werden. Bedeutung erhält auch die Extraktion der Aufschlußlösung mit organischen Lösungsmitteln. Bei der *Lösungsmittelextraktion* muß Uran im sechswertigen Zustand vorhanden sein. Zur Extraktion von Uran aus der Schlacke von Phosphaten werden geschmolzene Metalle, z. B. Wismut, Blei, Mangan u. a., empfohlen.

Bei der Bearbeitung der Mineralien fällt Uran schließlich als Uranylnitrat, $UO_2(NO_3)_2$, oder als Ammoniumdiuranat, $(NH_4)_2U_2O_7$, an. Beide Verbindungen gehen durch Erhitzen in UO_3 über. Die Umwandlung der Oxyde in das Metall für Reaktorstäbe gelingt mit Hilfe von Kohle bei hoher Temperatur, günstiger aber durch Reduktion mit Aluminium, Magnesium, Calcium oder Calciumhydrid. Das Metall kann weiterhin aus den Halogeniden durch Umsetzen mit Erdalkalimetallen, z.B. nach

$$UF_4 + 2\,Mg \rightarrow U + 2\,MgF_2,$$

gewonnen werden. Auch die elektrolytische Reduktion von Uranhalogeniden ist zur Metalldarstellung geeignet. Durch thermische Dissoziation von UJ_4 erhält man ein sehr reines *Uranmetall.*

Die wichtigsten Wertigkeitsstufen des Urans sind +4 und +6. Daneben sind noch die Wertigkeitsstufen +3 und +5 bekannt. In der Oxydationsstufe +6 bildet das Uran zweifach positiv geladene Uranylionen, UO_2^{2+}, die in saurer Lösung beständig sind. Ein entsprechendes Salz ist das Uranylnitrat, dessen Eigenschaft, mit organischen Lösungsmitteln wie Äther oder Tributylphosphat aus wäßriger Lösung extrahierbar zu sein, sehr häufig zur Uranabtrennung ausgenutzt wird. Die Extrahierbarkeit aus der wäßrigen Phase wird gesteigert, wenn größere Mengen von Salzen wie Aluminiumnitrat zugegen sind. Man spricht vom „*Aussalzen*" des Uranylnitrates.

Durch Zugabe von Basen zu Uranylsalzlösungen scheiden sich Diuranate aus der Lösung ab. Mit Ammoniakwasser verläuft z.B. die Reaktion nach der Gleichung

$$2\,UO_2(NO_3)_2 + 6NH_3 + 3H_2O \rightarrow (NH_4)_2U_2O_7 \downarrow + 4NH_4NO_3.$$

Bei der chemischen Analyse fällt Uran im Hydrolysentrennungsgang zusammen mit den Hydroxyden von Eisen und Aluminium und mit den Oxydaquaten von Titan und Zirkonium als Diuranat aus. Von diesen Verbindungen trennt man es durch Lösen in Ammoniumcarbonat, wobei sich das lösliche Komplexsalz $(NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3]$ bildet. Eine sehr wichtige Verbindung des sechswertigen Urans ist das Hexafluorid UF_6, zu dessen quantitativer Darstellung, z.B. nach

$$UF_4 + F_2 \xrightarrow{250\cdots400^\circ C} UF_6,$$

im allgemeinen elementares Fluor notwendig ist. FRIED und DAVIDSON haben eine Reaktion angegeben, nach der UF_6 ohne Benutzung von elementarem Fluor erhalten wird. Es handelt sich dabei um die Reaktion des Urantetrafluorides mit Sauerstoff bei 800 °C, die nach der Gleichung

$$2UF_4 + O_2 \rightarrow UF_6 + UO_2F_2$$

verläuft. Allerdings entsteht dabei Uranylfluorid, UO_2F_2, als Nebenprodukt, so daß eine quantitative Überführung in UF_6 in einem Arbeitsgang nicht möglich ist. Uranhexafluorid sublimiert bei 56,5 °C. Wegen der großen Flüchtigkeit ist UF_6 eine geeignete Verbindung zur Trennung der Uranisotopen in Diffusionsanlagen oder Gaszentrifugen. Zur bequemeren Aufbewahrung vereinigt man UF_6 mit NaF, wobei sich feste Verbindungen der Art $3NaF \cdot UF_6$ bilden. Die Reaktion mit NaF kann auch zur Absorption von UF_6 aus Gasgemischen dienen.

Die Reduktion des Urans von der Oxydationsstufe +6 zur Stufe +4 gelingt mit vielen Reduktionsmitteln, z.B. mit naszierendem Wasserstoff, mit Zinn(II)-chlorid, $SnCl_2$, und mit Natriumdithionit, $Na_2S_2O_4$. Dabei wird die Oxydationsstufe +5 durchlaufen, die keine stabile Wertigkeitsstufe des Urans darstellt. Verbindungen des Urans in dieser Wertigkeitsstufe neigen zur Disproportionierung in Verbindungen des vier- und sechswertigen Urans nach der allgemeinen Gleichung

$$2U^{V} \rightarrow U^{IV} + U^{VI}.$$

In der vierwertigen Stufe bildet das Uran ähnlich dem Thorium ein schwerlösliches Fluorid und ein schwerlösliches Phosphat. Die Oxydationsstufe +3 des Urans ist sehr unbeständig. Schon bei Gegenwart von Luftsauerstoff werden Uran(III)-salzlösungen oxydiert. Man erhält Uran(III)-Verbindungen durch Reduktion entsprechender Uransalze mit starken Reduktionsmitteln wie Ti^{3+} oder naszierendem Wasserstoff.

§ 39. Die Transurane

a) Neptunium

Das auf Uran folgende Element *Neptunium* wurde 1940 von McMillan und Abelson entdeckt. Es handelte sich um das Isotop mit der Massenzahl 239, das durch Bestrahlen von U^{238} mit langsamen Neutronen nach

$${}_{92}U^{238} + {}_{0}n^{1} \rightarrow {}_{92}U^{239} + \gamma; \quad {}_{92}U^{239} \xrightarrow[23{,}54\,m]{\beta} {}_{93}Np^{239}$$

entsteht.

Das Neptunium-Isotop zerfällt weiter unter β-Strahlung und bildet *Plutonium*, das aber damals nicht isoliert wurde. Das wichtigste Neptunium-Isotop mit der Massenzahl 237 fanden Wahl und Seaborg durch Beschuß von U^{238} mit schnellen Neutronen. Es tritt die Reaktion

$${}_{92}U^{238} + {}_{0}n^{1} \rightarrow {}_{92}U^{237} + 2\,{}_{0}n^{1}; \quad {}_{92}U^{237} \xrightarrow[6{,}75\,d]{\beta} {}_{93}Np^{237}$$

ein. Dieses Neptuniumisotop ist ein α-Strahler mit der relativ großen Halbwertszeit von $2{,}2 \cdot 10^{3}$a., die eine Untersuchung des Elementes in Makrokonzentrationen ohne große Strahlenschutzmaßnahmen gestattet. Das Neptunium schließt sich in seinen Eigenschaften eng dem Uran an und nicht etwa dem Rhenium. Es zeigt sich hier wie auch bei allen folgenden Elementen deutlich die Zusammengehörigkeit zu einer Reihe von Elementen, den *Aktiniden*.

Das *Neptuniummetall* wurde von Fried und Davidson 1948 durch Reduktion von NpF_3 mit Barium bei 1200°C erhalten. Es löst sich sehr leicht in Salzsäure. Neptunium kommt in den gleichen Oxydationsstufen wie Uran vor, nämlich +3, +4, +5 und +6. Allerdings ist die sechswertige Stufe nicht mehr so stabil wie bei Uran. Sie läßt sich leicht mit schwefliger Säure reduzieren. Das Neptuniumhexafluorid ist wie die entsprechende Uranverbindung relativ flüchtig. Sein Siedepunkt beträgt 55°C. Die nächstniedere Oxydationsstufe +5 ist stabiler als bei Uran. Eine Disproportionierung zu den Stufen +4 und +6 tritt nicht ohne weiteres ein, sondern erst dann,

wenn man durch Zugabe von Schwefelsäure Neptunium(IV) und Neptunium(VI) komplex bindet. In der vierwertigen Stufe ist Neptunium recht stabil. Es sind eine Reihe schwer löslicher Verbindungen des vierwertigen Neptuniums bekannt, z.B. das Fluorid und das Phosphat. Im dreiwertigen Zustand ist Neptunium wie Uran sehr instabil und wird in Lösung bereits durch den Luftsauerstoff in die vierwertige Stufe überführt.

b) Plutonium

Das *Plutonium* ist das wichtigste Element unter den Transuranen. Es wurde von SEABORG, McMILLAN, KENNEDY und WAHL im Jahre 1940 durch Beschuß von Uran mit Deuteronen der Energie 16 MeV zum ersten Male erhalten. Die Reaktion läßt sich durch die Gleichung

$$_{92}U^{238} + {_1}H^2 \rightarrow {_{93}}Np^{238} + 2\,{_0}n^1; \quad {_{93}}Np^{238} \xrightarrow[2,1\,d]{\beta} {_{94}}Pu^{238}$$

wiedergeben. Das hierbei entstehende Plutoniumisotop zerfällt unter α-Strahlung mit einer Halbwertszeit von 86,4 Jahren. Die Bedeutung des Elementes rührt aber nicht von diesem Isotop her, sondern von Pu^{239}, das von KENNEDY, SEABORG, SEGRÉ und WAHL durch Neutronenbeschuß von Uranylnitrathexahydrat im Jahre 1941 erzeugt wurde. Die ablaufenden Kernreaktionen sind aus der Gleichung

$$_{92}U^{328} + {_0}n^1 \rightarrow {_{92}}U^{239} + \gamma; \quad {_{92}}U^{239} \xrightarrow[23,54\,m]{\beta} {_{93}}Np^{239} \xrightarrow[2,346\,d]{\beta} {_{94}}Pu^{239}$$

zu entnehmen. Dieses Plutoniumisotop ist α-aktiv mit einer Halbwertszeit von 24 360 a. Es unterliegt der Kernspaltung durch langsame Neutronen mit einem noch größeren Wirkungsquerschnitt als U^{235}. Daher wurden Methoden zur Gewinnung größerer Mengen von Plutonium gesucht. Als aussichtsreich erschien die *Herstellung im Uranreaktor*. Dazu ist es notwendig, entstandenes Plutonium von Uran und dessen Spaltprodukten zu trennen. Zum Studium der Eigenschaften des Plutoniums waren aber zunächst nur Mikrogrammengen verfügbar, die mit Hilfe des 60-Zoll-Zyklotrons von Berkeley gewonnen wurden. Zunächst führten SEABORG und Mitarbeiter Untersuchungen in Mikrokonzentrationen durch. Die Ergebnisse mußten dann im Gebiet der Makrokonzentrationen überprüft werden, weil große und sehr teure Trennanlagen nach diesen Angaben gebaut werden sollten. Entsprechend der geringen verfügbaren Plutoniummenge waren die Lösungsvolumina bei diesen Untersuchungen sehr gering. Alle Reaktionen wurden somit in Kapillaren ausgeführt und mikroskopisch beobachtet. Als Waage diente ein dünner Quarzfaden, der seitlich in einen Kasten hineinragte und dessen Durchbiegung nach Anhängen des Wägeschälchens auf einen Schirm projiziert wurde. Die Empfindlichkeit dieser Ultramikrowaage lag im Bereich von 10^{-8} g. Auf Grund der mit den *ultramikrochemischen Methoden* gemachten Erfahrungen am Plutonium wurde die Herstellung von Plutoniummengen im Kilogramm-Maßstab mit Erfolg durchgeführt.

Die Chemie des Plutoniums ist heute sehr gut bekannt, z. T. sogar besser als diejenige von anderen schon länger entdeckten Elementen. Plutonium ist dem Uran sehr ähnlich.

SEABORG und Mitarbeiter haben in verschiedenen uranhaltigen Erzen Plutoniumgehalte in der Größenordnung von 10^{-10}%, bezogen auf Uran, gefunden. PEPPARD und Mitarbeiter erhielten durch Aufarbeiten mehrerer Tonnen *Pechblende* Mikrogramm-Mengen Plutonium. Auch sie geben einen Plutoniumgehalt in der Größenordnung des bereits genannten Wertes an. Das natürlich vorkommende Pu-Isotop hat die Masse 239 und ist aus Uran nach der oben angegebenen Gleichung entstanden. Die Neutronen rühren her von der spontanen Spaltung des Urans, von durch diese Neutronen hervorgerufenen Uranspaltungen und von (α, n)-Reaktionen, z.B. mit Sauerstoff, Silicium oder Magnesium innerhalb des Erzes. Ob kosmische Neutronen an dieser Reaktion Anteil haben können, hängt von der Tiefenlagerung des betreffenden Erzes ab.

Die bei Plutonium auftretenden Wertigkeitsstufen sind $+3$, $+4$, $+5$ und $+6$. Noch deutlicher als bei Neptunium ist eine zunehmende Beständigkeit der niedrigen Wertigkeitsstufen zu bemerken. Das sechswertige Plutonium läßt sich verhältnismäßig leicht, etwa mit SO_2, bis zu Pu^{III} reduzieren, eine Eigenschaft, die das Uran nicht aufweist. Zur Trennung des Plutoniums und Neptuniums von Uran kann man diesen leichten Wertigkeitswechsel ausnutzen. Uran bleibt bei milder Reduktion sechswertig, während Plutonium und Neptunium in den drei- oder vierwertigen Zustand übergehen und dann als Fluoride ausgefällt werden können. Die Trennung des Plutoniums von Neptunium gelingt durch Oxydation des vierwertigen Neptuniums mit Hilfe von Kaliumbromat zur sechswertigen Stufe. Bei dieser Reaktion wird vierwertiges Plutonium noch nicht angegriffen. Als *Trägersubstanzen* für Plutonium verwendeten SEABORG und Mitarbeiter Seltene Erden. Eine Trennung vom Träger läßt sich durch Oxydation des Plutoniums zur sechswertigen Stufe erreichen, in der es nicht mehr – wie die Seltenen Erden – durch Flußsäure gefällt wird.

Reine Halogenide des sechswertigen Plutoniums sind außer dem Fluorid nicht bekannt. PuF_6 siedet bei 62°C. Das wichtigste Ion des Plutoniums in der Oxydationsstufe $+6$ ist das Plutonylion, PuO_2^{2+}, das dem UO_2^{2+}- und dem NpO_2^{2+}-Ion entspricht. Plutonylnitrathexahydrat, $PuO_2(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$, ist ebenso wie die entsprechende Uranverbindung mit organischen Lösungsmitteln aus wäßriger Phase extrahierbar. Relativ schwer löslich ist die Verbindung Natriumplutonylacetat, $NaPuO_2(CH_3COO)_3$, die mit entsprechenden Verbindungen des Neptuniums und Urans isomorph ist. Verbindungen des sechswertigen Plutoniums sind in wäßriger Lösung nicht unbegrenzt lange haltbar, da wahrscheinlich durch die Strahlentätigkeit erzeugtes Wasserstoffsuperoxyd eine Reduktion zu niederen Wertigkeitsstufen herbeiführt. Es stellen sich ziemlich komplizierte Gleichgewichte zwischen den verschiedenen Wertigkeitsstufen ein.

In der Oxydationsstufe $+4$ und $+3$ schließt sich Plutonium dem Thorium und den Seltenen Erden an, wie die bei der oben beschriebenen Trennung ausgenutzte Schwerlöslichkeit des Fluorids zeigt. Plutonium bildet in den genannten Wertigkeitsstufen zahlreiche Komplexverbindungen mit organischen Molekülen wie Chinalizarin oder 8-Oxychinolin. Da viele Anionen mit Pu^{IV} starke Komplexe bilden, ist die Oxydation von Pu^{III} zu Pu^{IV} begünstigt. Bemerkenswert erscheint die Reduktion von Pu^{IV} zu Pu^{III} mit Hilfe von U^{4+}-Ionen, die dabei in die Wertigkeitsstufe $+6$

übergehen. Die Plutoniumkomplexe sind meistens nicht zur Abtrennung oder Anreicherung des Plutoniums geeignet, weil Zr, Th und U ähnliche Verbindungen bilden. Als Fällungsform für vierwertiges Plutonium kommt das Hydroxyd, das Fluorid und das Jodat in Frage. Auch mit Wasserstoffsuperoxyd fällt Pu^{IV} als Peroxydhydrat aus. Bei der Ausfällung größerer Plutoniummengen ist *Vorsicht* geboten, da hierbei leicht die kritischen Bedingungen überschritten werden können und als Folge davon eine Atomexplosion eintritt.

c) Americium

Das Element *Americium* wurde 1944 von SEABORG, JAMES und MORGAN durch Bombardieren von Uran mit α-Teilchen der Energie 38 bis 44 MeV dargestellt. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung

$$_{92}U^{238} + {_2}He^4 \rightarrow {_{94}}Pu^{241} + {_0}n^1; \quad {_{94}}Pu^{241} \xrightarrow[13{,}0\,a]{\beta} {_{95}}Am^{241}.$$

Das Isotop ist ein α-Strahler und zerfällt mit einer Halbwertszeit von 458 a. Milligrammengen von Americium wurden durch Neutronenbestrahlung von Plutonium nach

$$_{94}Pu^{239} + {_0}n^1 \rightarrow {_{94}}Pu^{240} + \gamma$$

$$_{94}Pu^{240} + {_0}n^1 \rightarrow {_{94}}Pu^{241} + \gamma; \quad {_{94}}Pu^{241} \xrightarrow[13{,}0\,a]{\beta} {_{95}}Am^{241}$$

erhalten.

Die Chemie des Americiums ist noch nicht eingehend untersucht. Die stabilste Oxydationsstufe des Americiums ist +3, in der das Element sehr ähnliche Eigenschaften aufweist wie die Seltenen Erden. Es bildet ein schwer lösliches Fluorid, Oxalat, Phosphat und Hydroxyd. In der Oxydationsstufe +5 ist Americium nur kurz haltbar. Es erfolgt bald Disproportionierung zu Am^{III} und Am^{VI}. Anzeichen für positiv vierwertiges Americium sind bei dem festen schwarzen Oxyd AmO_2 gefunden worden, das durch Erhitzen von Americium(III)-verbindungen im Sauerstoffstrom entsteht. Auch das Fluorid AmF_4 ist bekannt. In Lösung wurde für Americium die Oxydationsstufe +4 ebenfalls nachgewiesen. Sechswertiges Americium erhält man durch Oxydation von Am^{III} mit Peroxydisulfat in 0,2n-HNO_3-Lösung. In diesem Zustand bildet Americium ein lösliches Fluorid, eine Eigenschaft, die die Trennung von den Seltenen Erden erlaubt. Eine weitere Trennungsmöglichkeit ist die Anwendung von Ionenaustauschern.

Americium wird in der Oxydationsstufe +6 isomorph in $NaUO_2(CH_3COO)_3$ oder in die entsprechenden Neptunium- und Plutoniumverbindungen eingebaut, was auf die Existenz der Verbindung $NaAmO_2(CH_3COO)_3$ hindeutet.

Sehr interessant ist ein Hinweis auf die Oxydationsstufe +2 für Americium. Samarium(II)- oder Europium(II)-sulfat reißen beim Abscheiden aus Americium(III)-lösungen, die mit Natriumamalgam behandelt wurden, Americium mit. Auch Bariumchlorid zeigt eine Trägerwirkung für Americium in diesem Zustand, während auf gleiche Weise behandelte Plutoniumlösungen ihre Aktivität behalten. Die Zweiwertigkeit erklärt sich bei Americium wie bei Europium daraus, daß diesen Ele-

menten zur halben Auffüllung des f-Niveaus noch ein Elektron fehlt. Die halbe Auffüllung wird als relativ stabile Konfiguration angestrebt und durch „Hereinziehen“ eines $6d$- bzw. $5d$-Elektrons erreicht, so daß nur noch zwei Valenzelektronen vorhanden sind. Die Beziehung des Americiums zum Europium sind eine Bestätigung für die Aktinidentheorie, die eine Zusammenfassung der bis jetzt bekannten auf das Aktinium folgenden Elemente zu einer Reihe verlangt.

d) Curium

SEABORG, JAMES und GHIORSO stellten 1944 das Element *Curium* zum ersten Mal durch Beschuß von Plutonium mit α-Teilchen der Energie 32 bis 44 MeV nach der Reaktion

$$_{94}Pu^{239} + {}_2He^4 \rightarrow {}_{96}Cm^{242} + {}_0n^1$$

dar. Das erhaltene Isotop zerfällt unter Aussendung von α-Strahlen mit einer Halbwertszeit von 162,5 Tagen. Es sind heute eine Reihe weiterer Isotope bekannt. Mikrogrammengen von Verbindungen des Isotops Cm^{242} wurden von WERNER und PERLMAN isoliert. Die einzige Oxydationsstufe, die für Curium bisher in Lösung nachgewiesen werden konnte, ist +3. Selbst starke Reduktions- oder Oxydationsmittel verändern diese Oxydationsstufe nicht. Nur im festen Zustand kann man durch Reaktion des Curium(III)-oxalates mit Ozon bei 400 °C oder durch Reaktion des Curium-(III)-fluorides mit elementarem Fluor ebenfalls bei 400 °C die Bildung der festen Verbindungen CmO_2 und CmF_4 erzwingen, in denen Curium offensichtlich in der Oxydationsstufe +4 vorkommt. Das Curium entspricht also in seinen Eigenschaften etwa dem homologen Gadolinium, das ebenfalls streng dreiwertig ist. Das bevorzugte Auftreten der Oxydationsstufe +3 wird erklärt durch die energetisch stabile halbe Auffüllung des $5f$-Niveaus, so daß nur ein d- und zwei s-Elektronen als Valenzelektronen zur Verfügung stehen (vgl. Tabelle 9, S. 126). Als schwerlösliche Verbindungen des Curiums wurden bisher in wägbaren Mengen das Fluorid $CmF_3 \cdot xH_2O$ und das Hydroxyd $Cm(OH)_3 \cdot xH_2O$ durch Fällung erhalten.

e) Berkelium

Das Element *Berkelium* mit der Ordnungszahl 97 wurde von THOMPSON, GHIORSO und SEABORG im Januar 1950 durch Beschuß von Am^{240} mit α-Teilchen erhalten. Es laufen dabei (α, n)- oder $(\alpha, 2n)$-Reaktionen ab, so daß die Isotope Bk^{243} oder Bk^{242} entstehen. Zerfall tritt bei den Berkeliumisotopen infolge K-Einfang und α-Strahlung mit einer Halbwertszeit von 4,5 Stunden ein. Die chemischen Eigenschaften von Berkelium wurden von THOMPSON, CUNNINGHAM und SEABORG untersucht. Die Hauptwertigkeit des Berkeliums ist +3. In diesem Zustand hat das Element analoge Eigenschaften wie die Seltenen Erden. Berkelium kann in salpetersaurer Lösung zur positiv vierwertigen Stufe oxydiert werden. Als *Träger* für Berkelium in diesem Zustand wirken Zirkonphosphat oder Cer(IV)-jodat.

f) Californium

Der Beschuß von Cm^{242} mit α-Teilchen der Energie 35 MeV führte 1950 zur Darstellung des Elementes 98, das *Californium* genannt wurde (THOMPSON, STREET, GHIORSO und SEABORG). Das erhaltene Isotop zerfällt unter α-Strahlung mit einer Halbwertszeit von 44 Minuten. Californium ist auch direkt aus Uran durch Beschuß mit Kohlenstoffkernen der Energie 120 MeV, z. B. nach der Reaktion

$$_{92}U^{238} + {}_{6}C^{12} \dashrightarrow {}_{98}Cf^{246} + 4\,{}_{0}n^{1},$$

herzustellen. Das so erhaltene Californiumisotop hat eine Halbwertszeit von 35,7 h.

Als Oxydationsstufe ist für Californium bisher nur $+3$ nachgewiesen. Die zur Verfügung stehenden Mengen waren sehr gering, so daß noch nicht endgültig ausgesagt werden kann, ob höhere Oxydationsstufen existieren oder nicht. Die Reindarstellung von Californiumverbindungen gelang mit *Ionenaustauschern*. Californium wird vor Berkelium und Curium eluiert analog zu Dysprosium, das vor Terbium und Gadolinium die Austauscherkolonne verläßt.

g) Höhere Aktiniden

Die Elemente *Einsteinium* mit der Ordnungszahl 99 und *Fermium* mit der Ordnungszahl 100 wurden im Jahre 1954 von THOMPSON, HARVEY, CHOPPIN und SEABORG nach den Reaktionen

$$_{98}Cf^{252} + {}_{0}n^{1} \rightarrow {}_{98}Cf^{253} + \gamma; \quad {}_{98}Cf^{253} \xrightarrow[17\,d]{\beta} {}_{99}Es^{253};$$

$$_{99}Es^{253} + {}_{0}n^{1} \rightarrow {}_{99}Es^{254} + \gamma; \quad {}_{99}Es^{254} \xrightarrow[38{,}5\,h]{\beta} {}_{100}Fm^{254}$$

erhalten. Im Jahre 1955 stellten GHIORSO und SEABORG das Element 101 durch Beschuß von Einsteinium mit α-Teilchen der Energie 41 MeV dar und nannten es *Mendelevium*. Die ablaufende Kernreaktion kann durch

$$_{99}Es^{253} + {}_{2}He^{4} \rightarrow {}_{101}Md^{256} + {}_{0}n^{1}$$

wiedergegeben werden. Md^{256} geht durch K-Einfang mit einer Halbwertszeit von etwa 1,5 h in Fm^{256} über, das der spontanen Spaltung (Halbwertszeit 2 bis 3 h) unterliegt.

Das Element der Ordnungszahl 102 soll nach Angaben von Wissenschaftlern des Argonne National Laboratory, USA, des Atomic Energy Research Institute Harwell und des Nobel-Instituts für Physik in Stockholm durch Beschuß von Curium mit C^{13}-Kernen von 110 bis 120 MeV darstellbar sein. Für das entstandene Isotop wird eine Massenzahl 253, eventuell auch 251 angenommen. Es zerfällt unter α-Strahlung mit einer Halbwertszeit von etwa 10 Minuten. Das Element erhielt den Namen *Nobelium* und das Symbol No. SEABORG konnte aber diese Versuche nicht bestätigen. Nach seinen Untersuchungen im April 1958 entsteht ein Isotop des Elementes 102 mit der Massenzahl 254 durch Beschuß von Cm^{246} mit C^{12}-Kernen. Das Element wurde durch Abtrennung des bekannten Tochterisotops Fm^{250} identifiziert. Es zerfällt also unter Aussendung von α-Strahlen. Die Halbwertszeit wird von SEABORG mit

3 sec angegeben. Vom Tochterisotop Fm^{250} wurden unter Ausnutzung des Rückstoßeffektes (vgl. S. 152) 9 Atome isoliert.

Das letzte Element der Aktiniumreihe mit der Ordnungszahl 103 wurde von Wissenschaftlern der Universität California entdeckt. Das Element erhielt den Namen *Lawrencium*, Symbol Lw, und wurde durch Beschuß von $3 \cdot 10^{-6}$ g Californium mit $_5B^{10}$ oder $_5B^{11}$-Kernen, deren Energie 70 MeV betrug, erhalten.

Die Halbwertszeit des dargestellten Isotops von Lawrencium wurde zu ca. 8 sec bestimmt. Die Massenzahl soll wahrscheinlich 257 betragen. Chemische Methoden zur Identifizierung des Elementes konnten noch nicht herangezogen werden.

Über die chemischen Eigenschaften der in diesem Abschnitt genannten Elemente ist noch wenig experimentelles Material vorhanden. Die Eigenschaften entsprechen denjenigen der homologen Seltenen Erden. Einsteinium und Fermium neigen stärker zur Komplexbildung als die vorangehenden Aktiniden. Sie treten bevorzugt dreiwertig auf. Element 104, das noch nicht entdeckt wurde, sollte ein Hafniumhomologes sein und dementsprechende Eigenschaften aufweisen.

Die Frage nach der Begrenzung der Darstellungsmöglichkeit von Transuranen haben Bohr und Wheeler beantwortet, nach denen Kerne mit einem Verhältnis von $(Z^2/A) > 47{,}8$ (Z = Ordnungszahl, A = Massenzahl) wegen der dann zu schnellen spontanen Spaltung nicht mehr darstellbar sind. Dieses Verhältnis könnte beim nächsten Halogen mit der Ordnungszahl 117 oder beim nächsten Edelgas mit der Ordnungszahl 118 überschritten werden. Für $_{101}Md^{256}$ hat Z^2/A den Wert 43,4. Erfolgversprechend für die Synthese höherer Transurane ist die Bombardierung mit schweren Ionen oder der Multineutroneneinfang im Verlaufe thermonuklearer Explosionen, so wie etwa U^{238} durch Multineutroneneinfang in U^{255} übergeht, das dann in aufeinanderfolgenden β-Zerfällen schließlich Fm^{255} liefert. Eine gewisse Stabilisierung könnte nach Seaborg bei den höheren Transuranen eintreten, wenn relativ stabile höhere Protonen- oder Neutronenschalen vorhanden wären, wofür aber bis jetzt noch keine Beweise geliefert wurden.

§ 40. Künstlich radioaktive Isotope

Die Eigenschaften künstlich radioaktiver Isotope gleichen den in Chemielehrbüchern hinreichend beschriebenen Eigenschaften der entsprechenden Elemente. Von der als Isotopieeffekt bezeichneten Erscheinung, daß die Isotope der einzelnen Elemente sich in ihrer Reaktionsfähigkeit in geringem Ausmaß unterscheiden, können wir hier absehen, weil dieser Effekt in einfachen chemischen Reaktionen nur bei sehr leichten Kernen praktisch bemerkbar ist. Das erste künstlich radioaktive Isotop wurde von I. Curie und F. Joliot in der Reaktion

$$_{13}Al^{27} + {}_2He^4 \rightarrow {}_{15}P^{30} + {}_0n^1$$

dargestellt. Die durch diese Reaktion entstehende Phosphoraktivität, die mit einer Halbwertszeit von 2,5 m unter Positronenaussendung abklingt, läßt sich vom

Aluminium nach Zugabe von Trägern abtrennen. So ist eine Fällung aus saurer Lösung mit Hilfe von Zirkoniumphosphat möglich.

Man wird häufig bei derartigen Trennungen auf Reaktionen zurückgreifen können, die in der analytischen Chemie erprobt sind, wobei auch die modernen Verfahren, wie Chromatographie und die Anwendung von Ionenaustauschern, mit herangezogen werden sollen.

Das Trennverfahren ist immer den Gegebenheiten anzupassen. Es muß die Möglichkeit vorhanden sein, das gewünschte künstlich radioaktive Isotop vom Bestrahlungsmaterial und evtl. von den in nebenher verlaufenden Kernreaktionen gebildeten Isotopen anderer Elemente zu entfernen. Eine Trennung erübrigt sich natürlich bei Kernreaktionen, in denen das erzeugte Isotop die gleiche Ordnungszahl wie das Ausgangselement besitzt, d.h., wenn es in einer (n, γ)-Reaktion entstanden ist.

Kernreaktionen mit langsamen Neutronen haben den Vorteil, daß sie praktisch frei von Nebenreaktionen sind. So entsteht Co^{60} in der Reaktion

$$_{27}Co^{59} + {}_0n^1 \rightarrow {}_{27}Co^{60} + \gamma .$$

Verwendet man reinstes Kobalt bei der Neutronenbestrahlung, so sind keine radioaktiven Verunreinigungen zu erwarten.

Bei leichten Kernen werden durch langsame Neutronen allerdings auch andere Reaktionen hervorgerufen, z.B.

$$1.\ {}_3Li^6 + {}_0n^1 \rightarrow {}_1H^3 + {}_2He^4,$$

$$2.\ {}_7N^{14} + {}_0n^1 \rightarrow {}_6C^{14} + {}_1H^1,$$

$$3.\ {}_{17}Cl^{35} + {}_0n^1 \rightarrow {}_{16}S^{35} + {}_1H^1.$$

Bei der ersten Reaktion, der Erzeugung von Tritium, nutzt man zur Trennung den Rückstoßeffekt aus. Man mischt das Targetmaterial, z.B. Li_2CO_3, mit einem organischen Stoff. Die in der Kernreaktion entstehenden Tritonen schlagen Wasserstoffatome aus dem organischen Molekül heraus und treten als H^3 an ihre Stelle. Die Trennung des markierten organischen Materials von Lithiumcarbonat ist meist einfach. Entweder man benutzt den organischen Stoff nach einer Reinigung sogleich als indiziertes Molekül, oder man verbrennt ihn und gewinnt dabei tritiumhaltiges Wasser.

Die in einer Kernreaktion den entstehenden Partikeln mitgeteilte Energie kann auch nach und nach durch *Elektronenanregung*, Rutherford-Streuung und Molekelzusammenstöße verlorengehen. Wenn die Energie unterhalb 50 eV abgesunken ist, kann sich das Teilchen nicht mehr weit bewegen, es verhält sich dann wie in einem Käfig (Frank-Rabinowitsch-Käfig), dessen Wände von den umgebenden Molekülen gebildet werden. Das Teilchen verliert weiter Energie durch Zusammenstöße, unterhalb 10 eV erfolgt dann Bindungsbildung. Die Energie einzelner Bindungen ist im allgemeinen nicht größer als 5 eV.

Bei der zweiten Reaktion, der Erzeugung des wichtigen Isotops C^{14}, benutzt man NH_4NO_3 oder auch Be_3N_2 als Target. Es entstehen eine Reihe von Verbindungen wie CO_2, CO, CH_4, HCN, $HCHO$, CH_3OH und $HCOOH$, die am besten vollständig

in CO_2 überführt werden. Das durch Zugabe von Träger verdünnte C^{14}-haltige CO_2 wird von Bariumhydroxyd zu $BaCO_3$ gebunden. Es muß darauf geachtet werden, daß das Bariumcarbonat durch langsames Ausfällen aus heißer Lösung und Tempern bei über 100 °C in eine reaktionsträge Form umgewandelt wird, sonst erfolgt bei Anwesenheit von Luftfeuchtigkeit ein Austausch von $C^{14}O_2$ aus dem Carbonat mit dem CO_2 der Luft (YANKWICH).

Es ist auch möglich, mit Hilfe dieser Kernreaktion wiederum unter Ausnutzung der Rückstoßenergie organische Moleküle direkt mit C^{14} zu markieren. Man bestrahlt dabei entweder eine stickstoffhaltige organische Substanz oder eine stickstofffreie in einem stickstoffhaltigen Lösungsmittel mit Neutronen. Die Substanz darf nicht allzu strahlenempfindlich sein. Die Markierung erfolgt selbstverständlich nur allgemein und nicht an einer bestimmten Stelle des Moleküls. Um die gewünschte Substanz von anderen, bei der Bestrahlungmit entstandenen Molekülen zu reinigen, muß man wirksame Methoden, wie z.B. die Gaschromatographie, anwenden. Das Verfahren der Rückstoßmarkierung kann natürlich auch auf andere Elemente ausgedehnt werden, z.B. Markierung mit P^{32}, As^{76}, S^{35}, Se^{75}, Cl^{38}, Br^{82}, J^{128}, Fe^{59}, Cr^{51} usw.

Als Bestrahlungsmaterial in der dritten oben angegebenen Reaktion eignet sich Tetrachlorkohlenstoff CCl_4. Der entstandene Schwefel ist in verschiedenen Wertigkeitszuständen in Tetrachlorkohlenstoff enthalten und kann nach Oxydation zu Sulfat (Oxydationsmittel z.B. Hypobromit) durch Lauge ausgeschüttelt werden. Als Nebenreaktion verläuft bei der Bestrahlung des Tetrachlorkohlenstoffs der folgende Prozeß:

$$_{17}Cl^{35} + {}_0n^1 \rightarrow {}_{15}P^{32} + {}_2He^4.$$

Die unerwünschte Phosphoraktivität wird ebenfalls mit extrahiert und muß nach Zugabe von Phosphatträger als Magnesiumammoniumphosphat ausgefällt werden.

Das sehr häufig verwendete radioaktive Phosphorisotop P^{32} läßt sich auch mit schnellen Neutronen in der Reaktion

$$_{16}S^{32} + {}_0n^1 \rightarrow {}_{15}P^{32} + {}_1H^1$$

gewinnen, wobei zweckmäßigerweise CS_2 als Bestrahlungsmaterial gewählt wird. Der entstandene Phosphor ist mit Wasser aus dem Schwefelkohlenstoff gut auswaschbar.

Kernreaktionen, die mit schnellen Elektronen oder geladenen schweren Partikeln durchgeführt werden, sind häufig komplex, neben einer Hauptreaktion laufen eine Anzahl von Nebenreaktionen ab, die das Abtrennverfahren erschweren. Z.B. tritt beim Beschuß von Eisen mit Deuteronen eine Neutronenabspaltung und ebenso eine α-Strahlung auf, so daß neben Kobalt- auch Manganisotope entstehen. Makromengen an Eisen werden in diesem Fall durch Ausschütteln der salzsauren Lösung mit Äther entfernt. Will man Kobalt und Mangan trägerfrei (s. S. 148) erhalten, so ist die weitere Trennung mit *Ionenaustauschern* zu empfehlen. Eine andere Trennung beruht darauf, daß nach Ausschütteln des größten Teils von Eisen(III)-chlorid das restliche Eisen mit Ammoniakwasser als Hydroxyd gefällt wird, wobei alles Mangan vom Niederschlag absorbiert wird, Kobalt aber fast vollständig in Lösung

bleibt. Die Fällung muß mehrere Male wiederholt werden. Schließlich trennt man das restliche Eisen durch Ausschütteln mit Äther vom Mangan.

Ein sehr wichtiges künstlich radioaktives Isotop ist das 1945 entdeckte langlebige Aluminiumisotop mit der Massenzahl 26, das unter Aussendung von β- und γ-Strahlen mit einer Halbwertszeit von $7{,}4 \cdot 10^5$ a zerfällt. Damit ist die *Indikatormethode* auch auf Aluminium anwendbar, von dem vorher nur sehr kurzlebige Isotope bekannt waren. Al^{26} ist nach den Kernreaktionen

$$_{12}Mg^{25} + {}_1H^2 \rightarrow {}_{13}Al^{26} + {}_0n^1$$

$$_{12}Mg^{26} + {}_1H^2 \rightarrow {}_{13}Al^{26} + 2\,{}_0n^1$$

$$_{12}Mg^{26} + {}_1H^1 \rightarrow {}_{13}Al^{26} + {}_0n^1$$

$$_{13}Al^{27} + {}_1H^1 \rightarrow {}_{13}Al^{26} + {}_1H^1 + {}_0n^1$$

$$_{14}Si^{28} + {}_1H^2 \rightarrow {}_{13}Al^{26} + {}_2He^4$$

herstellbar.

Zum Schluß soll noch eine Deuteronenreaktion des Magnesiums erwähnt werden, die praktisch ohne Nebenreaktionen nach

$$_{12}Mg^{24} + {}_1H^2 \rightarrow {}_{11}Na^{22} + {}_2He^4$$

abläuft. Das hierbei entstehende Natriumisotop besitzt als Indikator in biologischen Prozessen Bedeutung (vgl. Kap. H) und eignet sich ebenfalls zur Herstellung von Standardpräparaten. Die Entfernung des Magnesiums läßt sich mit Oxychinolin durchführen, das mit Magnesiumionen in ammoniakalischer Lösung einen Niederschlag bildet.

X. Anreicherung und Trennung radioaktiver Substanzen

§ 41. Verhalten von Stoffen in Mikrokonzentration

Beim Arbeiten mit radioaktiven Stoffen ist man oftmals gezwungen, sehr niedrige Konzentrationen anzuwenden, die Mikro- oder *Ultramikrokonzentrationen* genannt werden und bei etwa 10^{-10} molar und darunter liegen. Ein Arbeiten in derartigen Konzentrationsgebieten wird vor allem dann notwendig, wenn von einem Element keine inaktiven oder langlebigen Isotope vorhanden sind. Nehmen wir als Beispiel das Element Astat, dessen langlebigstes Isotop die Halbwertszeit 8,3 Stunden besitzt. Es läßt sich leicht ausrechnen, daß von diesem Isotop nur $8{,}5 \cdot 10^6$ Atome notwendig sind, um etwa 10 000 Impulse pro Minute zu liefern. Wenn diese Atome in einem Milliliter vorhanden sind, beträgt die Konzentration $1{,}4 \cdot 10^{-14}$ Mol/Liter.

Man kann die Konzentration derartiger Stoffe nicht beliebig vergrößern, weil dann die Strahlentätigkeit zu stark ansteigt, so daß nicht nur enorme Strahlenschutzmaßnahmen notwendig sind, sondern auch Zersetzungserscheinungen in den Lösungen und damit unübersichtliche Reaktionen hervorgerufen werden. Ganz abgesehen davon sind in manchen Fällen, etwa bei den höheren Transuranen, gar nicht so viele

Atome vorhanden, um bei einigermaßen brauchbaren Lösungsmittelmengen über das Gebiet der Mikrokonzentrationen hinauszugelangen. Eine begrenzte Vergrößerung der Konzentration ist dann nur möglich durch Benutzen geringster Lösungsmittelmengen, was die Anwendung ultramikrochemischer Methoden notwendig macht, wie sie von SEABORG und Mitarbeitern bei der Erforschung der Eigenschaften des Plutoniums (s. S. 130) entwickelt wurden. Man wird aber nicht nur Elemente, die nur kurzlebige Isotope haben, in Mikrokonzentrationen untersuchen, da ganz allgemein das Verhalten von Stoffen in Mikrokonzentrationen interessiert. Allerdings ist beim Arbeiten mit künstlich radioaktiven Isotopen in Mikrokonzentrationen die Gefahr vorhanden, daß ein inaktives Isotop desselben Elementes in größerer Menge als das radioaktive Isotop zugegen ist, wodurch die Bestimmung der wirklichen Konzentration sehr schwierig wird. Man muß bedenken, daß im Falle einer Konzentration des radioaktiven Isotops von 10^{-14} Mol/Liter ein zehntausendfacher Überschuß an inaktiven Isotopen die Gesamtkonzentration nur auf 10^{-10} Mol/Liter heraufsetzt, so daß die Beimengung nicht ohne weiteres nachzuweisen ist.

Beim Arbeiten mit Stoffen in Mikrokonzentrationen macht man häufig die Beobachtung, daß die Aktivität nicht in der Endlösung vorhanden ist, sondern von den Wänden der benutzten Gefäße adsorbiert wurde. Die Gefäßoberflächen der für Makroarbeiten vorgesehenen chemischen Gefäße sind so groß, daß eine völlige *Adsorption* des in Mikrokonzentration vorliegenden Stoffes höchstens zu einer monomolekularen Bedeckung führt. Diese Adsorption ist natürlich sehr lästig. Bei hartnäckiger Wiederkehr des Effektes müssen entweder die Reaktionsbedingungen oder das Gefäßmaterial geändert werden. Häufig führt auch das Überziehen der Gefäßoberfläche mit einer Silikonschicht zum Erfolg. Selbstverständlich muß in möglichst kleinen Gefäßen gearbeitet werden.

Neben Gefäßwänden können auch in der Lösung vorhandene Staubteilchen die radioaktiven Stoffe adsorbieren. Daher ist darauf zu achten, daß nur sorgfältig gereinigte Flüssigkeiten als Lösungsmittel verwendet werden. Ein Filtrieren der radioaktiven Lösungen ist ebenso nicht angebracht, da die Mikrokomponente völlig vom Filter zurückgehalten werden kann. Man wird sich, wenn notwendig, auf das Zentrifugieren möglichst in Mikrozentrifugen beschränken.

Eine weitere lästige Erscheinung, die beim Arbeiten in Mikrokonzentrationen auftritt, ist die Bildung von *Radiokolloiden*. Die Erscheinung wurde zum ersten Mal von PANETH beobachtet. PANETH stellte fest, daß Polonium und radioaktives Wismut (Bi^{210}, Radium E) zwar in saurer Lösung, nicht aber in neutraler Lösung durch eine Membran diffundieren. Die in neutraler Lösung gebildeten Kolloidteilchen waren für die Poren der Membran zu groß. Bei Dialyseversuchen zur Feststellung von Radiokolloiden ist zu bedenken, daß auch eine gewöhnliche Adsorption an der Membran eintreten kann. Eine Ultrafiltration ist daher ebenfalls nicht unbedingt beweisend. Günstiger ist, den Ablauf der Diffusion von radioaktiven Stoffen zu verfolgen. PANETH zeigte in Bestätigung seiner Dialyseversuche, daß die Diffusion von Po, RaE und ThB (Pb^{212}) in alkalischer Lösung langsamer voranschreitet als in saurer. GODLEWSKI wies nach, daß Radiokolloide geladen sind. Radium A (Po^{218}) wird aus Wasser anodisch, Radium B (Pb^{214}) kathodisch und Radium C (Bi^{214}) sowohl anodisch als auch

kathodisch abgeschieden. Ein eindeutiger Nachweis der Bildung von Radiokolloiden ist die Sedimentation der Mikrokomponenten durch Zentrifugieren, wobei unter Umständen Ultrazentrifugen benutzt werden.

Radiokolloide können durch Adsorption der Mikrokomponente an Staubteilchen oder geringen Mengen von Kieselsäurekolloiden, die in der Lösung vorhanden sind, entstehen, aber auch durch Zusammenlagerung der radioaktiven Moleküle selbst. Die direkte Zusammenlagerung radioaktiver Moleküle tritt dann ein, wenn das Löslichkeitsprodukt der entsprechenden Verbindungen klein genug ist, so daß schon bei Mikrokonzentrationen gleichsam ein Ausfallen der Verbindung beginnt.

Die Bildung von Radiokolloiden muß, wenn Fehlschlüsse vermieden werden sollen, stets bei Untersuchungen im Mikrokonzentrationsbereich beachtet werden, da sich naturgemäß Kolloidteilchen anders verhalten als entsprechende monomere Molekeln. Der Schluß vom Verhalten der Stoffe in Mikrokonzentrationen auf das Verhalten in Makrokonzentrationen ist überhaupt nur mit größter Vorsicht zu führen. Reaktionsgeschwindigkeiten und Reaktionsordnungen sind im allgemeinen im Mikrogebiet verschieden von denjenigen im Makrogebiet. Das Gleichgewicht einer Reaktion kann bei Mikrokonzentrationen eine ganz andere Lage haben als bei Makrokonzentrationen. So läßt sich Chlor in Makrokonzentrationen aus wäßriger Lösung mit Tetrachlorkohlenstoff leicht ausschütteln, nicht aber in Mikrokonzentrationen, da sich das Gleichgewicht

$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + Cl^- + HOCl$$

unter dem großen Wasserüberschuß völlig in Richtung des nach rechts zeigenden Pfeiles verschiebt. Freies Chlor, das ausschüttelbar wäre, ist praktisch nicht mehr vorhanden.

Einigermaßen sicher sind Erfahrungen auf das *Makrogebiet* zu übertragen, die mit Ionenaustauschern im Mikrobereich gesammelt wurden, wenn nicht die Makrokonzentrationen so groß sind, daß die Kapazität des Ionenaustauschers überschritten wird. Um völlig sicher zu gehen, haben SEABORG und Mitarbeiter in der Plutoniumchemie die im Gebiet der Mikrokonzentrationen gemachten Erfahrungen an konzentrierten, dann aber nur in winziger Menge vorhandenen Lösungen mit dem beträchtlichen Aufwand der Ultramikromethoden (s. S. 130) überprüft.

Es ist die Frage gestellt worden, ob das *Massenwirkungsgesetz* und die *Nernstsche Formel* auch noch bei Mikrokonzentrationen volle Gültigkeit besitzen. Bis heute sind keine eindeutigen Versuche bekannt, die dagegen sprechen würden. HEVESY und PANETH sowie HAISSINSKY fanden, daß das kritische Abscheidungspotential für Wismut auf Gold- und Silberelektroden aus salpetersaurer Lösung mit der Nernstschen Gleichung über einen Konzentrationsbereich 10^{-4}- bis 10^{-12}-normal übereinstimmt.

§ 42. Die Trägermethode

Soll ein in Mikrokonzentration vorliegender radioaktiver Stoff aus der Lösung abgeschieden werden, so ist es vorteilhaft, vor der Abscheidung eine Substanz in Makromengen hinzuzugeben, die geeignet ist, bei ihrer Ausfällung den radioaktiven

Stoff aus der Lösung mit herauszunehmen. Eine solche Substanz nennt man einen *Träger* für den radioaktiven Stoff. Als Träger können Substanzen verwendet werden, die chemisch der radioaktiven Verbindung gleich sind, also Substanzen, die ein entsprechendes inaktives oder langlebiges Isotop anstatt des aktiven kurzlebigen enthalten. Wenn das nicht möglich oder nicht erwünscht ist, weil in diesem Falle der Träger nicht mehr mit einfachen Mitteln von der radioaktiven Substanz zu trennen ist, benutzt man als Träger eine Verbindung, die zwar der radioaktiven Substanz in ihren Eigenschaften ähnlich ist, ihr aber chemisch nicht völlig gleicht (*mechanischer Träger*).

Um z.B. trägerfreies Strontium und Yttrium zu trennen, gibt man Eisen(III)-chlorid zur Lösung und fällt mit Ammoniakwasser. Das ausfallende Eisen(III)-hydroxyd nimmt das Yttrium aus der Lösung mit, es wird aber auch sehr leicht ein beträchtlicher Teil des in Mikrokonzentration vorliegenden Strontiums mit aus der Lösung entfernt. Das kann verhindert werden, wenn inaktive Strontiumionen vor der Fällung zugegeben werden. Dann bleibt praktisch die gesamte Strontiumaktivität in Lösung und kann zusammen mit dem inaktiven Strontium nach der Hydroxydfällung als Carbonat abgeschieden werden. Das inaktive Strontium hat hier die Funktion eines *Rückhalteträgers.*

Die Trennung des inaktiven vom aktiven Strontium ist mit einfachen Mitteln nicht möglich, wohl aber die Trennung des Eisens vom Yttrium, und zwar mit Hilfe von *Ionenaustauschern.*

Die Trägermethode wird in der Radiochemie sehr häufig angewendet. HAHN und MEITNER gelang die Abscheidung des Protaktiniums aus Pechblende durch Zugabe von Tantal(V)-oxyd als Träger. Zur Ausfällung der Aktiniden wird die Trägerwirkung von Lanthanfluorid oder, allgemein, Fluoriden der Seltenen Erden ausgenutzt.

Die Frage nach dem Mechanismus der Trägerwirkung von Stoffen, die der radioaktiven Substanz chemisch nicht völlig gleichen, die also nicht inaktive Isotope sind, war Gegenstand vieler Forschungsarbeiten. Nach HAHN gibt es vier Möglichkeiten: a) Mitfällung durch *Mischkristallbildung,* b) Mitfällung durch *anomale Mischkristallbildung,* c) Mitfällung durch *Adsorption* an der Oberfläche des Niederschlages der Trägerkomponente, d) Mitfällung durch *innere Adsorption.*

a) Mitfällung durch Mischkristallbildung

Wenn bei der Kristallisation zweier isomorpher Substanzen wie Bariumchlorid und Radiumchlorid Gleichgewicht zwischen den Ionen in der Lösung und denen des Niederschlages eintreten kann, etwa durch ständiges Rühren des Kristallisates in der Lösung, so gilt das Nernstsche Verteilungsgesetz. Das Verhältnis von radioaktiver Substanz A_f im festen Stoff zur radioaktiven Substanz A_l in Lösung ist konstant und ebenso das Verhältnis der inaktiven Substanz S_f im festen Stoff zur inaktiven Substanz S_l in Lösung:

$$\frac{A_f}{A_l} = k_1, \tag{42.1}$$

$$\frac{S_f}{S_l} = k_2. \tag{42.2}$$

Aus (42.1) und (42.2) folgt das *homogene Verteilungsgesetz*

$$\frac{A_f}{S_f} : \frac{A_l}{S_l} = \frac{k_1}{k_2} = k_h = \text{const.} \tag{42.3}$$

Die Größe k_h wird homogener Verteilungskoeffizient genannt. CHLOPIN hat die Gültigkeit dieses Gesetzes für die Verteilung des Radiums zwischen fester und flüssiger Phase in der fraktionierten Fällung der Chloride, Bromide und Nitrate des Bariums und Radiums nachgewiesen.

Herrscht während der Kristallisation nur jeweils zwischen den Kristalloberflächen und der Lösung Gleichgewicht, nicht aber mit den Ionen im Inneren der Kristalle, so gilt nach DOERNER und HOSKINS der Ansatz

$$\frac{d A_f}{d S_f} = k \frac{A_l/V}{S_l/V}, \tag{42.4}$$

wobei V das Volumen der Lösung und k eine Konstante bedeuten. Die anderen Bezeichnungen sind wie oben zu verstehen. Der Ausdruck dA_f/dS_f gibt also die Änderung der abgeschiedenen radioaktiven Substanz mit der abgeschiedenen Menge an inaktiver Substanz an. Die Integration von Gl. (42.4) liefert das *logarithmische Verteilungsgesetz*

$$\log \frac{A}{A_l} = k_{\log} \log \frac{S}{S_l}. \tag{42.5}$$

Dabei ist zu beachten, daß die Gesamtmenge an radioaktiver Substanz, also $A_f + A_l = A$, und ebenso die Gesamtmenge an inaktiver Substanz, nämlich $S_f + S_l = S$, konstant sind. Ferner gilt die Bedingung, daß für $A_f = 0$ auch $S_f = 0$ ist. In Gleichung (42.5) bedeutet $k_{\log}$ den sog. logarithmischen Verteilungskoeffizienten. Eine Anreicherung der radioaktiven Substanz im Niederschlag tritt dann ein, wenn der Verteilungskoeffizient größer als 1 wird.

CHLOPIN und POLESITZKY zeigten, daß bei sechsstündigem Rühren einer übersättigten Bariumchloridlösung, die Spuren von Radiumchlorid enthält, eine homogene Verteilung der aktiven Komponente im Niederschlag eintritt. Das gleiche gilt nach MUMBRAUER für die langsame Fällung übersättigter radiumhaltiger Bariumchloridlösungen nach mehrtägigem Stehen bei 0 °C. Für eine schnelle Fällung aus übersättigter Lösung und sofortiger Trennung des Niederschlages von der Lösung gilt dagegen das logarithmische Verteilungsgesetz (MUMBRAUER).

Durch einfache Rechnung läßt sich zeigen, daß bei gleichen Verteilungskoeffizienten k, die größer als 1 sind, die logarithmische Verteilung wirksamer für die Ausfällung einer Mikrokomponente ist als die homogene. Bei einem Verteilungskoeffizienten von 10 ist z. B. im Falle logarithmischer Verteilung praktisch die gesamte Mikrokomponente aus der Lösung abgeschieden, wenn 40% des Trägers ausgefallen sind. Im Falle homogener Verteilung sind aber unter den gleichen Bedingungen nur etwa 84% der Mikrokomponente im Niederschlag vorhanden.

b) Mitfällung durch anomale Mischkristallbildung

Es gibt Fälle, in denen ein Einbau der Mikrokomponente in das Gitter des Trägers erfolgt, obwohl Makromengen der entsprechenden Substanzen keine lückenlose Reihe von Mischkristallen bilden. HAHN nennt solche Fälle *anomale Mischkristallbildung*. So wird radioaktives Bleichlorid in das Gitter von Bariumchloriddihydrat eingebaut, während Makromengen von Bleichlorid nur bis zu 0,1 Mol% in das Gitter eintreten. Weitere Beispiele für anomale Mischkristalle sind Silberchromat als Träger und Bleichromat als Mikrokomponente (HAHN, KÄDING und MUMBRAUER) und der Einbau von Mikromengen Bleichlorid in das Natriumchloridgitter. Im letzten Fall treten sehr hohe Verteilungskoeffizienten auf. Bei 0°C hat der homogene Verteilungskoeffizient den Wert 60 (KÄDING).

Normale und anomale Mischkristalle kann man nur dann unterscheiden, wenn man das Verhalten der entsprechenden Makrokomponenten kennt.

Die fällende Wirkung infolge Mischkristallbildung ist im *Hahnschen Fällungssatz* zusammengefaßt: Ein Element wird aus beliebig großer Verdünnung mit einem kristallisierenden Niederschlag dann ausgefällt, wenn es in das Kristallgitter des Niederschlages eingebaut wird.

c) Mitfällung durch Adsorption

Wird eine Mikrokomponente auf Grund ihres Verbindungstyps, ihres Strukturtyps oder ihrer Atomabstände nicht in das Gitter eines Trägers eingebaut, so kann dennoch eine beträchtliche fällende Wirkung eintreten, wenn die Mikrokomponente von der Oberfläche des Trägers *adsorbiert* wird. Die Adsorption ist verständlicherweise um so stärker, je größer die Oberfläche des Trägers ausgebildet ist. Eine große Trägerwirkung infolge Adsorption haben daher voluminöse amorphe Niederschläge wie etwa schwerlösliche Hydroxyde oder Oxydhydrate. Dem Analytiker ist schon lange bekannt, daß solche Verbindungen auch Makromengen von Substanzen aus der Lösung entfernen können. Man braucht nur an die Abscheidung der Phosphorsäure mit Hilfe von Zinndioxydaquat zu erinnern. Auch Eisen(III)-hydroxyd, Aluminiumhydroxyd, Mangandioxydaquat usw. sind Niederschläge, die sehr leicht bestimmte Ionen adsorbieren und damit dem gewöhnlichen analytischen Trennungsgang entziehen.

Schnell gebildete Niederschläge haben wegen ihrer besonders großen Oberfläche eine hohe Adsorptionswirkung. So nimmt Calciumsulfat bei langsamer Kristallisation nur unbedeutende Mengen von Bleisulfat mit, da ein isomorpher Einbau nicht stattfindet. Fällt man aber Calciumsulfat in Gegenwart von radioaktivem Blei und überschüssigen Sulfationen sehr schnell aus der Lösung durch Zugabe von Alkohol aus, so wird praktisch alles Blei mit abgeschieden (HAHN, ERBACHER und FEICHTINGER).

Bei längerem Stehen verringert sich die Oberfläche des Trägers, und die Menge des adsorbierten Stoffes wird kleiner, wenn eine reine Oberflächenadsorption vorliegt. Eine Verstärkung der Adsorption während längeren Stehens deutet auf *innere Adsorption* hin (s. S. 145).

Eine sehr gute Adsorptionswirkung kommt zustande, wenn der zu adsorbierende Stoff dem Träger chemisch ähnlich und selbst schwerlöslich ist. Bei der *Trägerwirkung* von Hydroxyden der Seltenen Erden für Transurane in der Oxydationsstufe $+3$ und $+4$ spielt deswegen die Adsorption eine beträchtliche Rolle. Besonders zu erwähnen ist das voluminös ausfallende Lanthanfluorid, dessen Trägerwirkung für dreiwertige Transurane ausgenutzt wird.

Bei der Adsorption von radioaktiven Ionen an Trägern ist wesentlich, daß die Trägeroberfläche bereits Ionen adsorbiert hat, die dem radioaktiven Ion entgegengesetzt geladen sind. Die Adsorption der radioaktiven Ionen ist dann besonders wirksam. HAHN hat diese Verhältnisse im *Adsorptionssatz* ausgesprochen:

Ein Element wird aus beliebig großer Verdünnung an einem Niederschlag dann gut adsorbiert, wenn dem Niederschlag eine der Ladung des zu adsorbierenden Elementes entgegengesetzte Oberflächenladung erteilt worden ist und die adsorbierte Verbindung in dem vorliegenden Lösungsmittel schwerlöslich ist.

So tritt, wie oben bereits beschrieben, die Adsorption von Bleiionen an Calciumsulfat in Gegenwart überschüssiger Sulfationen ein, während überschüssige Calciumionen die Mitfällung des Bleis stören (Tabelle 10), denn in diesem Fall hat die Trägeroberfläche durch Adsorption von Ca^{2+}-Ionen eine den Pb^{2+}-Ionen gleichnamige

Tabelle 10.
Schnelle Fällung von Gips bei Anwesenheit von ThB (Pb^{212}) *durch Alkohol nach* O. HAHN, O. ERBACHER *und* N. FEICHTINGER

Fällung bei Überschuß von	gefällte Gipsmenge [%]	adsorbierte ThB-Menge [%]
5% H_2SO_4	91,4	88,0
10% H_2SO_4	93	85,6
10% H_2SO_4	95,8	92,2
1000% H_2SO_4	100	98,4
10% $CaCl_2$	85,4	5,2
700% $CaCl_2$	100	1,7

Ladung angenommen. An der Kristalloberfläche bilden sich in solchen Fällen elektrische Doppelschichten aus, wie Abb. 29 schematisch zeigt.

Der innere Teil der Doppelschicht wird bei überschüssiger Schwefelsäure von den an der Oberfläche adsorbierten SO_4^{2-}-Ionen, den sog. potentialbestimmenden Ionen, gebildet. Die von diesen Ionen angezogenen Bleiionen befinden sich z. T. in einer fest gebundenen äußeren Schicht, z. T. in einer Diffusionsschicht in der Nachbarschaft der Oberfläche und heißen Gegenionen. Die Ausdehnung der Doppelschicht liegt in der Größenanordnung von mehreren Å.

Wird die Trägerwirkung für ein radioaktives Ion durch Fremdionen beeinflußt, so kann man auf einen Adsorptionsmechanismus schließen. Durch Schütteln eines Niederschlages, der ein radioaktives Ion adsorbiert hat, mit einer Lösung, die den

Diffusionsschicht mit Gegenionen	Potentialbestimmende Schicht bei Überschuß an SO_4^{2-}-Ionen	Kristall	Kristall	Potentialbestimmende Schicht bei Überschuß an Ca^{2+}-Ionen	Diffusionsschicht mit Gegenionen
Ca^{2+}	SO_4^{2-}	Ca^{2+} Ca^{2+} H_2O H_2O SO_4^{2-}	SO_4^{2-} H_2O H_2O Ca^{2+} Ca^{2+}		
		SO_4^{2-} SO_4^{2-} H_2O H_2O Ca^{2+}	Ca^{2+} H_2O H_2O SO_4^{2-} SO_4^{2-}	Ca^{2+}	SO_4^{2-}
		Ca^{2+} Ca^{2+} H_2O H_2O SO_4^{2-}	SO_4^{2-} H_2O H_2O Ca^{2+} Ca^{2+}		
		SO_4^{2-} SO_4^{2-} H_2O H_2O Ca^{2+}	Ca^{2+} H_2O H_2O SO_4^{2-} SO_4^{2-}	Ca^{2+}	SO_4^{2-}
Ca^{2+}	SO_4^{2-}	Ca^{2+} Ca^{2+} H_2O H_2O SO_4^{2-}	SO_4^{2-} H_2O H_2O Ca^{2+} Ca^{2+}		
		SO_4^{2-} SO_4^{2-} H_2O H_2O Ca^{2+}	Ca^{2+} H_2O H_2O SO_4^{2-} SO_4^{2-}	Ca^{2+}	SO_4^{2-}

Abb. 29. Die Ausbildung der Gegenionenschicht
(Gips, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, Schichtengitter, schematisch, Schnitt senkrecht zu den Schichten)

radioaktiven Ionen gleichnamige, möglichst höher geladene Ionen enthält, ist unter Umständen eine *Desorption* der Mikrokomponente möglich. Die Mischkristallbildung ist im Gegensatz dazu praktisch unabhängig von Fremdionen.

d) Mitfällung durch innere Adsorption

Es kommt häufig vor, daß an der Kristalloberfläche adsorbierte Stoffe durch ein Weiterwachsen des Kristalls eingeschlossen werden. Man spricht dann von *innerer Adsorption*. Es ist allerdings nicht immer leicht, die innere Adsorption von dem Fall einer anomalen Mischkristallbildung zu unterscheiden. Auch Einschlüsse von Mutterlauge oder von Radiokolloiden können eine innere Adsorption vortäuschen. Unter Umständen läßt sich mit Hilfe einer *Autoradiographie* die Entscheidung treffen, also dadurch, daß man die aus dem Kristall austretende Strahlung auf eine photographische Schicht einwirken läßt und anschließend entwickelt. Anomale Mischkristalle zeigen eine kontinuierliche Verteilung der Aktivität, während radioaktive Kristalle, die durch innere Adsorption entstanden sind, eine zwar regelmäßige, aber diskontinuierliche Verteilung der Aktivität aufweisen. Einschlüsse von Mutterlauge oder von Radiokolloiden sind ebenfalls mit Hilfe von Autoradiographien erkennbar.

Ein Charakteristikum für innere Adsorption ist die starke Veränderung der Verteilungskoeffizienten bei einer geringfügigen Änderung der Versuchsbedingungen. Im übrigen gilt auch hier das im Abschnitt c) Gesagte, so bei Ionenadsorption die Beeinflußbarkeit der Trägerwirkung durch Fremdionen, die eine dem radioaktiven Ion gleichnamige Ladung tragen. HAHN, KÄDING und MUMBRAUER haben als Beispiel für innere Adsorption den Einschluß von ThB (Pb^{212}), ThX (Ra^{224}) und Po^{210} in Kalium-, Ammonium- und Rubidiumsulfat angegeben. Aus der Verminderung der Trägerwirkung bei Gegenwart geringer Mengen von Wismutionen schloß HAHN auf einen Adsorptionsmechanismus und speziell wegen der großen Schwankungen der Verteilungskoeffizienten auf innere Adsorption. Die Autoradiographien der Kristalle zeigen eine regelmäßige, aber diskontinuierliche Verteilung der Aktivität und weisen somit ebenfalls auf innere Adsorption hin.

§ 43. Abscheidung einer radioaktiven Substanz auf vorgebildeten festen Stoffen

a) Oberflächenaktive Stoffe und Ionenaustauscher

Ebenso wie ein ausfallender Niederschlag eine radioaktive Substanz adsorbieren kann, ist eine Adsorption auch an *festen Stoffen* möglich, die in der Lösung durch Rühren oder Schütteln verteilt werden. Um eine gute Trägerwirkung zu erzielen, muß die Oberfläche des Stoffes möglichst groß sein. So eignet sich z.B. Aktivkohle für eine Adsorption.

RITZEL hat Aktivkohle angewendet, um UX_1 (Th^{234}) aus einer Uranylnitratlösung zu isolieren. Da oberflächenaktive Stoffe sehr viele Substanzen adsorbieren, ist für eine gute Trennung die Anwendung einer Säule zu empfehlen, die mit dem Adsorptionsmittel gefüllt ist und durch die die radioaktive Lösung hindurchläuft. Die Trennwirkung wird sehr wirksam unterstützt, wenn man die Arbeitsweise der *Chromatographie* benutzt, also die mit den adsorbierten Stoffen beladene Austauschersäule von einem geeigneten Lösungsmittel durchströmen läßt. Die durch verschiedene Affinität zum Adsorbens bereits hervorgerufene Trennung der Substanzen wird nun durch eine fortlaufende Verteilung zwischen der am Adsorbens festhaftenden Flüssigkeitsschicht (stationäre Phase) und dem durchströmenden Lösungsmittel (bewegte Phase) verstärkt.

In diesem Zusammenhang ist die *Papierchromatographie* als Trennungsmethode zu erwähnen, bei der eine fortlaufende Verteilung der zu trennenden Substanzen zwischen den auf dem Papier entlanglaufenden Lösungsmittel und der am Papier von vornherein adsorbierten Flüssigkeitsschicht stattfindet.

Die Mengen, die im Papierchromatogramm üblicherweise getrennt werden, sind geringer als die mit Hilfe von Ionenaustauschersäulen zu bewältigenden Mengen. Der *Ionenaustauscher*, ein künstlich hergestelltes organisches Harz oder ein geeigneter anorganischer Stoff (wie Ton oder Zeolith) enthält Ionen, z.B. H^+-, OH^--, Na^+-Ionen usw., die gegen entsprechende Ionen in der durchlaufenden Lösung austausch-

bar sind. Aus der Lösung vom Austauscher aufgenommene Ionen werden durch andere verdrängt und dann wieder abgeschieden. Dieser Prozeß wiederholt sich laufend. Da die Affinität der verschiedenen Ionen zum Austauscher unterschiedlich ist, muß schließlich eine Trennung erfolgen. Am stärksten werden höher geladene kleine Ionen vom Austauscher gebunden.

Der in verschiedenen Zonen mit den Ionen der Lösung beladene Austauscher wird anschließend von einem *Elutionsmittel* durchströmt, das die Trennung der Zonen weiter vergrößert und die getrennten Substanzen nach und nach vom Ionenaustauscher ablöst. Die Trennung kann unterstützt werden durch im Elutionsmittel gelöste komplexbildende Stoffe, die nur mit bestimmten Ionen reagieren und deren Affinität zum Austauscher stark verändern. Die getrennten Substanzen werden am Ende der Austauschersäule der Reihe nach abgezapft. Ionenaustauscher spielen in der Trennung der Kernspaltprodukte und der Transurane eine große Rolle.

b) Salzartige Stoffe

Salze, die in eine radioaktive Lösung eingetragen werden, in der sie sich nicht völlig auflösen, können aus der Lösung radioaktive Substanz aufnehmen. Dabei wird möglicherweise eine gewöhnliche Oberflächenadsorption eintreten, z. B. wenn die radioaktive Substanz nicht in Ionen aufgespalten ist.

Radioaktive Ionen können auf zweierlei Weise von *festen Salzen* aufgenommen werden: einmal durch *Gegenionenaustausch* und zum anderen durch *isomorphen Einbau*.

Der erste Mechanismus besteht darin, daß äußere Ionen der elektrischen Doppelschicht (s. S. 144) gegen radioaktive Ionen ausgewechselt werden, wenn diese eine größere Affinität zur geladenen Kristalloberfläche haben. Für einen solchen Austausch ist charakteristisch, daß er durch Fremdionen beeinflußbar ist.

Die Bedeckung der Kristalloberfläche durch radioaktive Ionen kann sehr schnell vonstatten gehen. Aus der aufgenommenen Menge radioaktiver Substanz läßt sich auf die Größe der Oberfläche des festen Stoffes schließen. Bei geeigneten Gitterdimensionen werden sodann radioaktive Ionen von der Oberfläche in das Kristallinnere hineindiffundieren.

Ein isomorpher Einbau von radioaktiver Substanz in feste Salze läuft langsam und geschieht im wesentlichen über eine Rekristallisation. Er ist nicht durch Fremdionen in der Lösung beeinflußbar. So ist der Einbau von Radiumionen in einen Bariumsulfatkristall auch dann merklich, wenn die Lösung überschüssige Bariumionen enthält.

c) Metalle

Wie jeder andere Stoff, können auch *Metalle* radioaktive Substanzen adsorbieren. Doch ist die wichtigere Art der Abscheidung, die hier betrachtet werden muß, die Abscheidung radioaktiver Kationen durch Reduktion zur nullwertigen Stufe mit Hilfe unedlerer Metalle oder die Abscheidung auf Metallelektroden mit Hilfe des

elektrischen Stroms. Die Abscheidung ist dann eindeutig mit einem chemischen Vorgang verbunden.

Als Beispiel wird die zur *Trennung des Thoriums C* (Bi^{212}) *von Thorium B* (Pb^{212}) benutzte Abscheidung des Wismutisotops auf einem Nickelblech angegeben. Beim Eintauchen eines Nickelbleches in die salzsaure Lösung von Thorium C und Thorium B scheidet sich das edlere Wismutisotop auf dem Nickel ab, während das Bleiisotop in Lösung bleibt. Die Geschwindigkeit der Abscheidung wird durch Erhitzen der Lösung beschleunigt. Blei (Normalpotential $-0{,}13$ V) wirkt unter diesen Bedingungen unedler als Nickel (Normalpotential $-0{,}25$ V), weil durch die geringe Konzentration an Bleiionen die Abscheidungsspannung des Bleis nach der Nernstschen Formel

$$E = E_0 + \text{const} \cdot \log\, [Pb^{2+}]$$

herabgesetzt wird und außerdem Überspannungserscheinungen eine Rolle spielen. Das Normalpotential des Wismuts ($+0{,}2$ Volt) ist dagegen positiv genug, so daß auch bei geringerer Konzentration noch eine Abscheidung eintritt.

Ein anderes Beispiel ist die *Abscheidung des Poloniums.* Polonium ist edler als Silber und wird daher aus Lösungen auf Silber niedergeschlagen, während Wismut in Lösung bleibt. Polonium scheidet sich ebenfalls auf Platinblechen ab, die mit Wasserstoff gesättigt wurden. Dabei geht eine äquivalente Menge an Wasserstoffionen in Lösung. Natürlich läßt sich Polonium auch elektrolytisch auf einer Platin- oder Goldkathode abscheiden.

§ 44. Trägerfreie Präparate

Unter Umständen ist es vor der Weiterbearbeitung eines trägerhaltigen Präparates notwendig, den *Träger zu entfernen.* Das gelingt in einfacher Weise nur, wenn der Träger nicht chemisch identisch (kein inaktives Isotop) mit der Mikrokomponente ist. Zur Trennung müssen Träger und Mikrokomponente in geeignete chemische Formen überführt werden, die eine wirksame Trennung gestatten. Es besteht hier das Problem, einen sehr großen Überschuß einer Substanz von einem in Mikromengen vorhandenen Stoff abzutrennen. Als Trennungsmittel bietet sich der *Ionenaustauscher* an, der dann besonders wirksam arbeitet, wenn es möglich ist, die eine Komponente komplex zu binden (s. S. 147).

Sehr geeignet sind auch *Ausschüttelverfahren.* Das Thoriumisotop UX_1 wird z.B. häufig mit Eisen(III)-hydroxyd als Träger abgeschieden. Zur Abtrennung des Trägers löst man das Präparat in Säure und erzeugt durch Zugabe von Ammoniumrhodanid die Verbindung Eisen(III)-rhodanid, die mit Äther sehr leicht aus der wäßrigen Phase ausschüttelbar ist. UX_1 bleibt in der wäßrigen Schicht. Durch die tiefrote Farbe des Eisen(III)-rhodanids hat man einen sehr guten Indikator, der die Vollständigkeit der Trennung anzeigt. Auch als Chlorokomplex wird das dreiwertige Eisen sehr leicht ausgeschüttelt. So besteht die Aufgabe, größere Mengen Eisen von Spuren *Kobalt* zu trennen, das aus Eisen mit Hilfe eines (d, n)-Prozesses dargestellt

wurde. Man löst das bestrahlte Eisen in etwa 8n-HCl und schüttelt mit Äther aus. Kobalt bleibt in der wäßrigen Schicht.

Der Erfolg der Ausschüttelmethode kann durch die Bildung von Radiokolloiden beeinträchtigt werden, die sich häufig in der Grenzschicht ansammeln und dabei leicht verlorengehen.

Fällungsmethoden zur Trägerentfernung sind nur anwendbar, wenn der Niederschlag keine große Neigung zur Adsorption der Mikrokomponente aufweist, und auch dann müssen die Operationen wiederholt werden, um ein besseres Trennergebnis zu erzielen. Die Entfernung des Tantal(V)-oxydträgers von *Protaktinium* ist z. B. wegen der großen Adsorptionsneigung des Trägers schwierig. Günstiger ist es, Zirkoniumphosphat als Träger für Protaktinium zu benutzen. Eine Abtrennung des Trägers ist nach v. GROSSE in diesem Falle durch Überführen in Zirkonylchlorid möglich, das in konzentrierter Salzsäure ausfällt, ohne einen wesentlichen Anteil des Protaktiniums mitzureißen. Die Feinreinigung vom Zirkonträger gelingt durch Fällung des Protaktiniums mit überschüssiger Oxalsäure in schwach salzsaurer Lösung und durch Vakuumsublimation von Protaktinium(V)-chlorid.

Polonium, das auf Silber abgeschieden ist, läßt sich vom Träger befreien, indem man das mit Polonium behaftete Silberblech in Salpetersäure auflöst und durch Zugabe von Salzsäure Silberchlorid fällt. Noch günstiger ist es, Polonium auf einem wasserstoffbeladenen Platinblech abzuscheiden. Die Ablösung des Poloniums vom Platin gelingt mit Säure, wobei direkt eine trägerfreie Lösung erhalten wird. Allerdings ist es schwierig, etwa die letzten 10% des Poloniums vom Platinblech zu entfernen. Elektrolytisch auf Gold abgeschiedenes Polonium ist besser ablösbar.

Sehr günstig wirkt sich die Möglichkeit aus, Träger und Mikrokomponente in *verschiedene Wertigkeitsstufen* zu überführen. Die Trennung des *Plutoniums* von den Seltenen Erden oder von Lanthan gelingt so durch Überführung des Plutoniums in die Oxydationsstufe +6 und Ausfällen der Träger als Hydroxyde oder Fluoride. In der Oxydationsstufe +3 trennt sich Plutonium nicht von den genannten Trägern.

§ 45. Die Chemie hochangeregter Atome und das Verfahren nach Szilard und Chalmers

Die im Verlauf einer Kernreaktion ausgesendeten Teilchen oder γ-Quanten verleihen dem Kern einen *Rückstoß*, der in den meisten Fällen groß genug ist, um chemische Bindungen zu lösen, so daß das betreffende Atom aus dem Molekülverband austreten kann. In dieser Hinsicht sind (n, γ)-Reaktionen am besten untersucht.

Die Rückstoßenergie bei der Aussendung eines γ-Quantes erhält man mit der Bedingung

$$|p_r| = |p_\gamma| = \frac{h \cdot \nu}{c}, \tag{45.1}$$

wobei p_r der Impuls des Rückstoßkernes, p_γ der Impuls des ausgesendeten γ-Quantes ist.

Mit Gleichung (45.1) ergibt sich aus

$$E_r = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{p_r^2}{2m} \tag{45.2}$$

die *Rückstoßenergie*

$$E_r = \frac{(h \cdot \nu)^2}{2 m c^2} = \frac{E_\gamma^2}{2 m c^2}\,; \tag{45.3}$$

E_γ ist die Energie des ausgesendeten γ-Quantes.

Durch Neutroneneinfang wird einem Kern gewöhnlich eine Anregungsenergie von 6 bis 8 MeV erteilt, die zum größten Teil durch eine oder mehrere γ-Quanten wieder abgegeben wird. Aus (45.3) folgt, daß ein γ-Quant der Energie 2 MeV einen Kern mittlerer Größe (Massenzahl 100) eine Rückstoßenergie von 21 eV erteilt, die groß genug ist, um chemische Bindungen, deren Energiewerte 5 eV im allgemeinen nicht überschreiten, zu sprengen.

Bei der Aussendung mehrerer γ-Quanten wird die Rückstoßenergie je nach der Winkelbeziehung und der Energieverteilung zwischen den γ-Quanten teilweise kompensiert, aber gewöhnlich nicht so weitgehend, daß die Rückstoßenergie unter den Wert der Bindungsenergie absinkt. Die Rückstoßenergie ist meistens noch groß genug, um das Rückstoßatom aus dem Reaktionsbereich des Molekülfragments zu entfernen, so daß es nun in freier Form oder zumindest in einem chemisch anderen Zustand als im Ausgangsmolekül auftritt. Damit ist eine einfache *Abtrennung der Rückstoßatome vom Ausgangselement* möglich. SZILARD und CHALMERS [S 34-1] haben 1934 zum ersten Mal diesen Effekt ausgenutzt, um aus mit Neutronen bestrahltem Äthyljodid radioaktives Jod zu gewinnen. Das durch Rückstoß in Freiheit gesetzte radioaktive Jod läßt sich aus Äthyljodid ausschütteln, und zwar am besten, nachdem man es etwa mit Natriumthiosulfat in Jodid überführt hat. Man schüttelt also das bestrahlte Äthyljodid mit einer wäßrigen Thiosulfatlösung. Natriumjodid ist in der wäßrigen Phase besser löslich als im organischen Lösungsmittel.

Im Idealfall würde man auf diese Weise nur radioaktives Jod gewinnen. Das in Freiheit gesetzte radioaktive Jod hat aber Gelegenheit, wieder in den Molekülverband einzutreten, z. B. durch einen *Isotopenaustausch* nach

$$C_2H_5J + J^* - J^* \rightarrow C_2H_5J^* + J - J^*,$$

so daß eine Verdünnung des radioaktiven Jods erfolgt. Außerdem können durch die Strahlentätigkeit inaktive Äthyljodidmoleküle zerstört werden, wodurch freies inaktives Jod entsteht. Ein die Ausbeute verschlechterndes Verbleiben des aktiven Jods in der organischen Phase kann auch durch Substitutionsreaktionen veranlaßt sein, die energiereiche Rückstoßatome mit dem organischen Molekül eingehen, etwa nach $CH_3CH_2J + J^* \rightarrow CH_2J^*CH_2J + H$.

Eine weitere Verringerung der Ausbeute kann durch Adsorption des radioaktiven Jods an Gefäßwänden eintreten. Dieser Verlust läßt sich durch Zugabe von inaktivem Jod als Träger stark vermindern. Es muß aber dann in Kauf genommen werden, daß die spezifische Aktivität des isolierten Präparates herabgedrückt wird.

Inzwischen wurden eine ganze Reihe von organischen Halogeniden der Einwirkung langsamer Neutronen ausgesetzt und unter den verschiedensten Bedingungen extra-

hiert. Nach Untersuchungen von LU und SUGDEN an Äthylenbromid, $C_2H_4Br_2$, und Brombenzol, C_6H_5Br, erwiesen sich Zinkstaub, Natriumthiosulfatlösung und Natronlauge als die günstigsten Extraktionsmittel.

Das radioaktive Halogen wird praktisch nicht von der organischen Substanz zurückgehalten, wenn das organische Halogenid in der Gasphase bestrahlt wird, wo die Chance für eine Rückreaktion geringer ist als in flüssiger Phase.

Ein Beispiel für den Szilard-Chalmers-Effekt mit anorganischem Material ist die von LIBBY durchgeführte *Bestrahlung* von Permanganatlösungen *mit Neutronen.* Die Rückstoßatome sind in diesem Falle meist in der Oxydationsstufe +4 (z. B. als $MnO_2 \cdot x\,H_2O$) vorhanden und können an Filterpapier adsorbiert werden. Bei p_H-Werten größer als 8 trat eine zunehmende Ausbeuteverschlechterung an radioaktivem Mangan ein. LIBBY führt zur Erklärung dieses Verhaltens an, daß aus Permanganationen durch Sauerstoffabspaltungen Rückstoßfragmente – wie MnO_3^+ – entstehen, die in alkalischer Lösung bevorzugt etwa nach

$$Mn^*O_3^+ + OH^- \rightarrow Mn^*O_4^- + H^+$$

reagieren, so daß die Aktivität im Permanganat verbleibt. In saurer Lösung werden dagegen die Rückstoßfragmente zu niederen Oxydationsstufen reduziert und sind dann vom Permanganat abtrennbar.

Auch Selenat bildet bei Neutronenbestrahlung in saurer Lösung Rückstoßfragmente, die in eine niedere Wertigkeitsstufe (+4) übergehen. Die auf diese Weise entstandene radioaktive selenige Säure kann mit schwefliger Säure nach

$$H_2SeO_3 + 2\,SO_2 + H_2O \rightarrow Se + 2\,H_2SO_4$$

weiter reduziert werden.

Das entstandene elementare Selen wird mit inaktivem Selen als Träger quantitativ aus der Lösung abgeschieden. Bei der Neutronenbestrahlung von Telluraten in saurer Lösung spielen sich analoge Vorgänge ab. Auch Phosphat- und Halogenationen (BrO_3^-) erleiden bei Neutroneneinwirkung eine Sauerstoffabspaltung, werden also reduziert.

HERR und DREYER haben einen Szilard-Chalmers-Prozeß für *Osmium* angegeben. Kaliumhexachloroosmat(IV), $K_2[OsCl_6]$, wird mit Neutronen bestrahlt, danach gelöst und mit Cäsiumnitrat gefällt. Im Filtrat des Niederschlages von $Cs_2[OsCl_6]$ befinden sich 30% des gesamten Radioosmiums (Os^{191} und Os^{193}). Die Abtrennung von mitentstandenem P^{32} und K^{42} gelingt durch Trägerfällung des Osmiums mit Kupfersulfid oder durch Abdestillieren von Osmiumtetroxyd. Dem Verfahren kommt eine praktische Bedeutung zu, da die Neutroneneinfang-Querschnitte der Osmiumisotope relativ klein sind, so daß eine Erhöhung der spezifischen Aktivität der Präparate wünschenswert ist.

Sehr wirksam macht sich der Rückstoß bemerkbar, wenn schwere Teilchen (wie Protonen oder Heliumkerne) ausgesendet werden. Bei der Bestrahlung von Schwefelkohlenstoff mit Neutronen tritt am Schwefel die Reaktion

$${}_{16}S^{32} + {}_{0}n^{1} \rightarrow {}_{15}P^{32} + {}_{1}H^{1}$$

ein, wobei die Phosphorkerne eine Rückstoßenergie in der Größenordnung von 10^4 eV erhalten. Diese Energie ist zur Bindungsspaltung mehr als ausreichend, so daß die Phosphorteilchen in ionisierter Form aus den Molekülen herausfliegen. Sie fangen wieder Elektronen ein und bleiben im Schwefelkohlenstoff gelöst. Mit wenig Wasser lassen sie sich aus dem Lösungsmittel auswaschen und so auf eine bequeme Art und Weise isolieren.

Durch Neutronenbestrahlung von Zinkoxychinolat in Chloroform werden nach der Reaktion

$$_{30}Zn^{64} + {_0n^1} \rightarrow {_{29}Cu^{64}} + {_1H^1}$$

Kupferrückstoßatome frei, die aus der Lösung in geeigneter Weise durch *Elektrolyse* entfernt werden.

Die chemischen Formen, in denen Rückstoßatome auftreten, können sehr vielseitig sein, wie YANKWICH am Beispiel von neutronenbestrahltem Be_3N_2 gezeigt hat. Das Targetmaterial wurde in Natronlauge gelöst. Der in der Reaktion

$$_7N^{14} + {_0n^1} \rightarrow {_6C^{14}} + {_1H^1}$$

entstandene radioaktive Kohlenstoff kommt in der alkalischen Lösung als Methan, Formiat, Cyanid, Carbonat, Kohlenmonoxyd, Methylalkohol usw. vor. Offensichtlich hat sich im bestrahlten Berylliumnitrid bevorzugt Berylliumcarbid, Be_2C^{14}, gebildet, das bei der Auflösung in Natronlauge das prozentual am stärksten vertretene $C^{14}H_4$ liefert. Über die Markierung organischer Verbindungen durch Ausnutzung des Rückstoßeffektes s. S. 136.

Die beim α-Zerfall freiwerdende Rückstoßenergie wird angewendet, um auf einfache Weise trägerfreie, radioaktiv reine Präparate (s. S. 154) zu erhalten. So kann das Thalliumisotop Thorium C'', das durch α-Zerfall aus dem Wismut-Isotop Thorium C entsteht, dadurch in radioaktiv reiner Form gewonnen werden, daß man einem Platinblech, das den aktiven Niederschlag der Thoriumemanation enthält (vgl. die Zerfallstabelle der Thoriumreihe in Bd. II, S. 62) ein inaktives Platinblech dicht gegenüberstellt. Die *Rückstoßkerne* von Thorium C'' gelangen so auf das anfänglich inaktive Blech. Der Versuch gelingt am besten im Vakuum, weil dann die Reichweite der Rückstoßkerne größer ist. Bei gewöhnlichem Luftdruck beträgt die Reichweite nur 0,1 bis 0,2 mm. Eine negative Aufladung des Platinbleches wirkt sich ebenfalls günstig aus, da die Rückstoßkerne infolge Elektronenverlust positiv geladen sind.

Bei allen bisher besprochenen Rückstoßreaktionen reicht die Energie völlig aus, um chemische Bindungen zu sprengen. Anders liegen die Verhältnisse bei den im Verlaufe von *isomeren Umwandlungen* auftretenden *γ-Strahlen*. Die Strahlungsenergien betragen hier meist weniger als 1 MeV, so daß die Rückstoßenergie nicht mehr größer ist als die Bindungsenergie. Trotzdem kann aber eine Bindungsspaltung eintreten, wie das Beispiel des Tellurdiäthyls lehrt. SEABORG, FRIEDLANDER und KENNEDY fanden, daß die Wände von Glasgefäßen, die gasförmiges Tellurdiäthyl mit den Isotopen Te^{127} und Te^{129} enthielten, nach mehreren Stunden aktiv geworden waren. Es hatten sich die niederen isomeren Zustände beider Isotope niedergeschlagen.

Die γ-Energien liegen für die isomere Umwandlung des Tellurs bei etwa 0,1 MeV, so daß die Rückstoßenergie nicht größer als 0,5 eV sein kann, also zur Bindungsspaltung nicht ausreichen dürfte. Dagegen wurde im Falle des Zinkdiäthyls, das Zn^{69} enthielt, keine Abtrennung des isomeren Kernes beobachtet, obwohl die ausgesendete γ-Energie hier bei 0,47 MeV liegt, dem Zinkkern also eine Rückstoßenergie von 1,7 eV erteilt wird. Für die Bindungsspaltung im Falle des Tellurs ist die Bildung von *Konversionselektronen* verantwortlich. Bei der Auffüllung der durch die Konversion entstandenen Lücken in niederen Niveaus der Tellurhülle tritt durch Augereffekt Abspaltung von äußeren Elektronen des Tellurs ein, was verständlicherweise eine Bindungsspaltung zur Folge hat. Im Falle des Zinks treten kaum Konversionselektronen auf. Die energetisch mit der Tellurkohlenstoffbindung vergleichbare Zinkkohlenstoffbindung bleibt daher unversehrt.

§ 46. Identifizierung radioaktiver Isotope

Radioaktive Isotope können auf verschiedene Weise identifiziert werden. Handelt es sich um ein Isotop, dessen Strahleneigenschaften bereits *bekannt* sind, so wird nach Ermittlung allgemeiner chemischer Eigenschaften (z.B. Fällbarkeit mit geeigneten Trägern, Destillierbarkeit, Extrahierbarkeit) die Bestimmung der *Halbwertszeit*, wenn diese in einer bequem meßbaren Größenordnung liegt, oder die Bestimmung der *Strahlenart* und vor allem der *Strahlenenergie* (Absorptions- und Reichweitemessungen), zur Erkennung des Isotops führen. Eine alleinige Bestimmung der Halbwertszeit genügt oft nicht zur endgültigen Charakterisierung, da viele Isotope ähnliche Halbwertszeiten aufweisen.

Bei Vorliegen komplizierter Isotopengemische ist es ratsam, eine weitgehende Trennung der Aktivitäten auf chemischem Wege vorzunehmen, gewöhnlich unter Zugabe von Trägersubstanzen. Bei kurzlebigen Isotopen muß die Trennungsoperation möglichst schnell ausgeführt werden. Man ist auf *schnelle* und *wirksame* Trennungsmethoden, z. B. die Benutzung von *Ionenaustauschern*, angewiesen.

Soll ein bislang *unbekanntes* Isotop identifiziert werden, so wird der Aufwand naturgemäß größer. Die Ordnungszahl folgt aus den chemischen Eigenschaften des Isotops, wenn notwendig auch aus dem charakteristischen Röntgenspektrum. I. CURIE und F. JOLIOT fanden, daß die durch Bestrahlung von Aluminiumblechen mit α-Teilchen hervorgerufene künstliche Aktivität einem Isotop zuzuschreiben ist, das die chemischen Eigenschaften des Phosphors aufweist. Aluminium war also unter Erhöhung der Ordnungszahl von 13 auf 15 in Phosphor übergegangen.

Schwieriger ist die Bestimmung der *Massenzahl* eines noch unbekannten aktiven Isotops. Bei radioaktiven Isotopen, die im Gemisch mit inaktiven Isotopen vorkommen, läßt sich eine Entscheidung durch partielle Isotopentrennung und Verfolgung der Aktivitätsänderung treffen.

Im Jahre 1927 wies v. HEVESY nach, daß von den drei Kaliumisotopen der Massenzahlen 39, 40 und 41 dem mittleren die schon lange bekannte natürliche β-Aktivität des Kaliums zuzuschreiben ist. Er trennte durch ideale Destillation die Kaliumisotope

partiell und fand, daß die Aktivität in der schwereren Fraktion um 4,4% gegenüber der leichteren angestiegen war, wodurch K^{39} als Träger der Aktivität auszuschließen ist. Da die Anreicherung von K^{41} in der schwereren Fraktion nach Atomgewichtsbestimmung mehr als 10% betrug, konnte auch dieses Isotop nicht die Aktivität verursachen, es bleibt also nur noch das mittlere Isotop K^{40}. Später wies SMYTHE durch völlige Trennung der Kaliumisotope mit dem Massenspektrographen nach, daß ausschließlich K^{40} radioaktiv ist.

Die Suche nach den *Folgeprodukten* führt auch manchmal zur Identifizierung. So fanden HAHN und MATTAUCH, daß die natürliche β-Aktivität des Rubidiums von Rb^{87} herrührt, da in rubidiumhaltigen Lithiumglimmern Sr^{87} als Umwandlungsprodukt vorkommt.

Die Massenzahlen künstlich erzeugter radioaktiver Isotope sind leicht vorauszusagen, wenn langsame Neutronen als Partikel verwendet werden und nur e i n e Isotopenart bestrahlt wird. Es tritt dann eine (n, γ)-Reaktion ein. So entsteht aus Kobalt, das als Reinelement nur Isotopen der Massenzahl 59 aufweist, mit langsamen Neutronen nach der Reaktion

$$_{27}Co^{59} + {}_0n^1 \rightarrow {}_{27}Co^{60} + \gamma$$

das radioaktive Isotop mit der Massenzahl 60.

Bei Mischelementen liegen die Verhältnisse komplizierter. Antimon, das aus den stabilen Isotopen Sb^{121} und Sb^{123} besteht, liefert nach Reaktion mit langsamen Neutronen mehrere Aktivitäten, die zum Teil von isomeren Kernen herrühren. Die wichtigste Aktivität besitzt eine Halbwertszeit von 60,9 Tagen. Als Massenzahlen für das entsprechende Isotop kämen 122 und 124 in Frage. Zur Entscheidung müssen nun bei den Nachbarelementen eindeutige Kernreaktionen gesucht werden, in denen das fragliche Isotop entsteht. Als sehr günstig erweist sich in diesem Falle, daß das übernächste Element, das Jod, ein Reinelement ist. Es reagiert mit schnellen Neutronen nach

$$_{53}J^{127} + {}_0n^1 \rightarrow {}_{51}Sb^{124} + {}_2He^4.$$

Die in dieser Reaktion entstehende Aktivität stimmt überein mit der gesuchten Antimonaktivität, womit die Zuordnung zur Massenzahl 124 gegeben ist. In schwierigeren Fällen führt der Vergleich verschiedener Kernreaktionen häufig zu einer Ermittlung der Massenzahl des fraglichen Isotops.

§ 47. Reinheitsprüfung eines radioaktiven Präparates

Bei der Prüfung eines radioaktiven Präparates auf Reinheit sind zwei Reinheitsgrade zu unterscheiden, die *radioaktive* und die *chemische Reinheit*, wobei der erste Reinheitsgrad, wie aus der Bezeichnung hervorgeht, radioaktive Verunreinigungen, der zweite chemische Verunreinigungen ausschließt. Eine gleichzeitige Erfüllung beider Bedingungen ist nicht in allen Fällen zu verwirklichen und ist auch häufig nicht erforderlich.

Radioaktive Reinheit kann man durch *Wiederholen geeigneter Trennoperationen* erreichen. Ist z.B. ein aktives Kupferisotop von aktivem Kobalt zu trennen, so gibt man Kobalt- und Kupfersalze als Träger zur Lösung und fällt im sauren Gebiet Kupfersulfid aus. Diese Operation wird nach erneuter Zugabe von Kupfersalz so lange wiederholt, bis der CuS-Niederschlag keine Aktivität mehr aufweist. Das in Lösung verbliebene Kobalt ist dann radioaktiv rein, aber nicht trägerfrei. *Trägerfreie, radioaktiv reine Präparate* gewinnt man in den meisten Fällen mit Hilfe von *Ionenaustauschern.*

Die Prüfung auf radioaktive Reinheit geschieht durch Ermittlung der *Strahlenenergie* oder auch der *Halbwertszeiten* der Präparate, ferner durch Prüfung auf Konstanz der spezifischen Aktivität nach verschiedenen Reinigungsoperationen (Gaschromatographie, Säulenchromatographie). Die Prüfung ist einfach, wenn als Verunreinigung ein Isotop mit energiereicher Strahlung auftritt. Bei frisch hergestellten Sr^{90}-Präparaten ist z.B. eine nennenswerte Verunreinigung an Y^{90} an Hand der fast vierfach größeren β-Energie des Yttriumisotopes zu erkennen. Der Nachweis einer Verunreinigung mit sehr weicher Strahlung ist dagegen nicht ohne weiteres möglich. Man muß dann unter Umständen mit Neutronen bestrahlen und die neu entstandenen Aktivitäten untersuchen.

Die Prüfung auf chemische Reinheit ist mit den empfindlichsten Methoden der qualitativen und quantitativen chemischen Analyse durchzuführen. Man kann z.B. eine Bariumbromidverunreinigung in einem Radiumbromidpräparat durch Ermitteln des Bromgehaltes des Präparates feststellen. Schließlich ist die *Spektralanalyse* in allen Wellenbereichen ein wichtiges Mittel zur Prüfung eines Präparates auf chemische Reinheit. Chromatographische Verfahren (*Papier-*, *Säulen-*, *Gaschromatographie*) sowie auch die *Aktivierungsanalyse* (vor allem Neutronenaktivierung) werden häufig zur empfindlichen Reinheitsprüfung herangezogen.

§ 48. Aufarbeiten von Reaktormaterial

In diesem Kapitel soll keine ausführliche Beschreibung, sondern nur ein kurzer Überblick über die Methoden der Aufarbeitung von Kernbrennstoffen gegeben werden. Die aus dem Reaktor kommenden verbrauchten Brennstoffe werden wegen ihrer enorm hohen Strahlentätigkeit nicht sofort verarbeitet, sondern zunächst bis zum Abklingen der kurzlebigen Spaltprodukte aufbewahrt. Dabei muß das Material wegen der starken Wärmeentwicklung, die im Verlaufe des radioaktiven Zerfalls entsteht, in einer Argonatmosphäre gekühlt werden. Die Energieentwicklung beträgt bei 50%iger Packungsdichte ca. 0,4 Wsec/g.

Vor der Auflösung des Kernbrennstoffes muß das Umhüllungsmaterial beseitigt werden, was auf mechanischem Wege geschehen kann. Oftmals wird eine Vorbehandlung mit 7n-HF oder mit Schwefelsäure durchgeführt. Für Zr-Sn-haltige Brennstoffe gibt es den speziellen *Zircex*-Prozeß, eine Vorbehandlung mit gasförmigem Chlorwasserstoff, der flüchtiges $ZrCl_4$ und $SnCl_4$ erzeugt. Stahlhaltige

Brennelemente können nach dem *Darex*-Prozeß mit einem Gemisch aus Zn-HCl und 5n-HNO_3 vorbehandelt werden.

Bei den meisten Verfahren erfolgt dann die Auflösung der Uranstäbe in Salpetersäure (von anderen, z.B. oxydischen Brennstoffen soll zunächst abgesehen werden), wobei eine Konzentration von etwa 8normal (50%ige Säure) sich als günstig erweist. Aus diesen Lösungen läßt sich das unverbrauchte Uran und das entstandene Plutonium mit Hilfe einer *Lösungsmittelextraktion* isolieren. Als Extraktionsmittel spielen *Tributylphosphat* (*Purex*-Prozeß) und *Methylisobutylketon* oder *Hexon* (*Redox*-Prozeß) eine Rolle. Im *Butex*-Prozeß werden *Diäthylenglykoldibutyläther* (*Dibutylkarbitol*) und *Hexon* als Lösungsmittel verwendet. Plutonium wird vom Uran durch Rückextraktion aus der organischen Phase mit einer wäßrigen reduzierenden Lösung (z.B. Hydrazinlösung) abgezogen.

Um Uran und Plutonium möglichst schnell und quantitativ von den Spaltprodukten abzutrennen, gibt man vor der Extraktion zur salpetersauren Lösung größere Mengen an Aluminiumnitrat, die in bezug auf das Uran *aussalzend* wirken. Die Spaltprodukte bleiben zum größten Teil in der Lösung. Die weitere Aufarbeitung der Spaltprodukte ist allerdings nun durch die Anwesenheit des großen Aluminiumnitratüberschusses sehr erschwert. Es ist vor allen Dingen notwendig, relativ langlebige Isotope, wie Cs^{137} (Halbwertszeit etwa 30a) und Sr^{90} (Halbwertszeit etwa 28a) abzutrennen. Die restlichen Spaltprodukte klingen in 15 bis 20 Jahren so weit ab, daß sie, nach allerdings nicht unwidersprochen gebliebenen Angaben, ins Meer geleitet werden können. Sr^{90} ist nach Zugabe von Trägersubstanz als in Säuren schwer lösliches Sulfat abtrennbar, zur Reingewinnung von Sr^{90}-Präparaten ist die Fällung als $Sr(NO_3)_2$ in konzentrierter Salpetersäure geeignet. Cs^{137} ist zusammen mit Ammoniumphosphormolybdat, ferner als Silikowolframat oder zusammen mit wenig Nickel, Kupfer, Eisen, Zink bzw. Mangan als gemischtes Ferro- bzw. Ferricyanid (Hexacyanoferrat(II) bzw. -(III)) aus saurer oder neutraler Lösung fällbar. Das Cäsiumisotop wird bereits als starke γ-Strahlenquelle angewendet, wobei wegen der längeren Halbwertszeit ein Vorteil gegenüber Co^{60} (Halbwertszeit 5,24a) besteht. Die Anwendung von Sr^{90} ist noch nicht in dem Maße vorangeschritten.

Die übrigen in der Aluminiumnitratlösung verbliebenen Spaltprodukte werden zum Abklingen aufbewahrt. Um das Volumen der Abfälle zu reduzieren und eine für die Ablagerung geeignete chemische Form zu erhalten, werden die Lösungen eingedampft und das Aluminiumnitrat durch Erhitzen in Oxyd überführt. Man hat zu diesem Zwecke bereits das in der Technik sehr verbreitete *Wirbelschichtverfahren* mit Erfolg angewendet. Die Lösungen werden in ein heißes Wirbelbett aus Oxydteilchen eingesprüht, wo das Wasser verdampft und Aluminiumnitrat zu Oxyd umgewandelt wird. Durch Regulierung der Temperatur und Beachten der Konzentration der Lösungen ist dafür Sorge zu tragen, daß die Oxydteilchen sich nicht vergrößern, was zum Stillstand der Wirbelbewegung führen würde.

Uranylnitrat wird gewöhnlich mit viel Wasser aus der organischen Phase zurückextrahiert und in UF_4 überführt. Dazu sind zwei Möglichkeiten vorhanden: Entweder man reduziert das sechswertige Uran zur vierwertigen Stufe und fällt das Fluorid aus, oder man überführt das Nitrat durch Erhitzen ins Oxyd und fluoriert

auf trockenem Wege, z.B. mit Fluorwasserstoff oder bei höherer Temperatur mit Freon-12, CF_2Cl_2. Das erhaltene Uran(IV)-fluorid wird dann mit Magnesium nach

$$UF_4 + 2Mg \rightarrow U + 2MgF_2$$

in das Metall umgewandelt.

Legt man etwa bei einer kleinen Probe des bestrahlten Urans Wert auf weitgehende Trennung der Spaltprodukte, so wird man keinen Aluminiumnitratüberschuß zugeben. Die Trennung führt man nach Zugabe von Trägern und Abtrennung eines Teils der Spaltprodukte mit Schwefelwasserstoff z.B. nach den Methoden der *Papierchromatographie* durch.

Größere Mengen können mit *Ionenaustauschern* getrennt werden. Allerdings wirkt dabei die große Strahlenempfindlichkeit der Austauscherharze störend. Es ist möglich, daß mit anorganischen Austauschern (Tone, Zeolithe) bessere Ergebnisse erzielt werden. Tone gewinnen auch in der Beseitigung von Spaltprodukten steigendes Interesse. Glüht man mit Spaltprodukten beladene Tone über 1000 °C, so verlieren sie ihre Austauschfähigkeit. Sie halten also die Spaltprodukte fest. Man kann die gebrannten Tonmassen ablagern, ohne befürchten zu müssen, daß wesentliche Mengen an Spaltprodukten abwandern. Auch durch Verschmelzen in Glasblöcken sind Spaltprodukte fixierbar.

Einzelne Elemente lassen sich durch geeignete Fällungsreaktionen abtrennen. Plutonium wurde bei früheren Aufarbeitungsverfahren mit Wismutphosphat oder Lanthanfluorid als Träger entfernt. Durch einmalige Fällung ist aber der abgeschiedene radioaktive Stoff gewöhnlich noch nicht in reiner Form zu erhalten, so daß weitere Reinigungsprozesse angeschlossen werden müssen.

In neuerer Zeit wurden Verfahren entwickelt, bei denen eine Aufarbeitung im nichtwäßrigen System durchgeführt wird. Beim *pyrometallurgischen Verfahren* wird die Beobachtung ausgenutzt, daß sich nach längerem Schmelzen von bestrahlten Uranstäben in ZrO_2-Tiegeln die unedleren Spaltprodukte (La, Ce, Nd, Eu, Ba, Sr) in einer schlackenähnlichen Schicht ansammeln. Edlere Elemente bleiben in der Schmelze. Zirkon wäre als Carbid aus der Schmelze abscheidbar, jedoch wirkt sich die Einführung von Kohlenstoff in die Schmelze sehr ungünstig auf die Ausbeute an zurückgewonnenem Uran aus. Plutonium-Kobalt- und Plutonium-Eisen-Legierungen zeigen ein anderes Verhalten in der Schmelze als uranreiche Legierungen in bezug auf die edleren Elemente. In Pu-Fe-Systemen haben z. B. Zirkonium, Niob und Molybdän eine geringe Löslichkeit und fallen daher zum größten Teil aus. Die Verschlackung erfordert bei Plutoniumlegierungen eine längere Zeit (5 h) als bei Uran-Legierungen (2 bis 3 h).

Es wurden auch Versuche unternommen, die verbrauchten Reaktorstäbe direkt mit flüssigen Metallen oder geschmolzenen Salzen zu extrahieren. Gute Ergebnisse wurden mit flüssigem Silber erzielt, in dem sich vor allem Plutonium sehr gut auflöst, während Uran im Rückstand bleibt. Leider lassen sich die so behandelten Uranstäbe nur schwierig von Silber befreien, das wegen seines großen Neutroneneinfangquerschnittes ein Reaktorgift ist. Günstiger ist in dieser Hinsicht Magnesium als Extraktionsmittel. Die Entfernung des restlichen Magnesiums gelingt durch

Destillation. Weiterhin wurde die Extraktion mit UF_4 bei 1200 °C in Graphittiegeln unter Argon-Atmosphäre erprobt. Die gewonnene Uran-Plutoniumfluoridmischung ist mit Calcium zu reduzieren, wobei Ruthenium im Metallregulus erscheint, Cäsium, Strontium, Tellur, Cer und andere Seltene Erden aber in der Schlacke auftreten.

Extrahiert man die ausgebrannten Kernbrennstoffe mit einem Gemisch aus $MgCl_2$, KCl und NaCl, das bei 396 °C schmilzt, so werden die Spaltelemente der ersten drei Hauptgruppen des Periodischen Systems und die Seltenen Erden in Chloride überführt. Sie erscheinen also in der Schmelze und sind somit vom Brennstoff abgetrennt.

Auch durch fraktionierte Kristallisation der Metallschmelze läßt sich eine gewisse Trennung erreichen. Es ist möglich, aus Uran-Blei- und Uran-Wismut-Zinn-Legierungen praktisch das gesamte Uran auszukristallisieren, während in Uran-Wismut-Systemen dieses Verfahren wegen der großen Löslichkeit des Urans nicht angewendet werden kann.

In der metallischen Schmelze sind auch Fällungsreaktionen möglich. So kann für Aufarbeitungszwecke die Tatsache Bedeutung erlangen, daß Uran aus der Schmelze mit Zink als U_2Zn_{17} fällbar ist. Die Zinkschmelze als Lösungsmittel ist für die Aufarbeitung *oxydischer* Brennstoffe zu beachten. UO_2 kann in einer Zinkschmelze mit Magnesium reduziert werden. Dieses Verfahren besitzt auch für die Urangewinnung aus Erzen einiges Interesse.

Elektrolytische Aufarbeitungsverfahren werden in Salzschmelzen (z.B. 41% LiCl, 50% KCl, 9% $PuCl_4$) durchgeführt. Dabei scheidet sich Plutonium in Form einer Eisenlegierung an einer Fe-Kathode ab. Auch Molybdän, Ruthenium, Lanthan und Cer sind abtrennbar. Die elektrochemische Aufarbeitung ist für ThO_2-Brennstoffe wesentlich, die wegen ihres hohen Schmelzpunktes nicht direkt pyrometallurgisch verarbeitet werden können.

Eine beachtliche Rolle spielen neuerdings die *Destillationsverfahren*. Es handelt sich dabei um eine Überführung der Kernbrennstoffe in Fluoride. Bei der Niedrigtemperaturfluorierung (120 °C) verwendet man starke Fluorüberträger wie BrF_3 oder auch ClF_3. Uran wird dabei als UF_6 (Sublpkt. 56,5 °C) zusammen mit anderen leicht flüchtigen Fluoriden und mit den Edelgasen entfernt, während Plutonium als PuF_3 im Rückstand bleibt. Bei Anwendung höherer Temperaturen läßt sich aber auch Plutonium in PuF_6 überführen und abdestillieren. Die zurückbleibenden Spaltprodukte können weiter getrennt werden, z.B. in wasserlösliche, säurelösliche und -unlösliche einfache Fluoride und in komplexe Fluoride. Problematisch ist bei diesen Verfahren das Gefäßmaterial. Für den Fluorierungsschritt werden meist Nickellegierungen (*Inconel*) verwendet.

Das Verfahren der Hochtemperaturfluorierung arbeitet in Salzschmelzen (NaF-ZrF_4), wobei zunächst Umsetzung in Graphittiegeln mit HF erfolgt und darauf die Reaktion in Inconelgefäßen mit elementarem Fluor weitergeführt wird. Es entweichen hier ebenfalls UF_6, leicht flüchtige Fluoride und die Edelgase. Ruthenium und Niob scheiden sich auf den Gefäßwänden ab, während Strontium, Zirkonium, Lanthan und Germanium in der Schmelze bleiben.

Die Verfahren befinden sich in der Entwicklung. Es ist bis jetzt noch nicht abzusehen, welche Arbeitsweisen den Vorzug verdienen. In den meisten Fällen wird die Lösungsmittelextraktion verwendet.

LITERATUR

[B 96-1] BECQUEREL, H., C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **122**, 420, 501, 559 (1896)
[C 98-1] CURIE, P. und M., C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **127**, 175 (1898)
[C 98-2] CURIE, M. und P., und G. BÉMONT, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **127**, 1215 (1898)
[F 39-1] FLÜGGE, S., und K. ZIMENS, Z. physik. Chem. B **42**, 179 (1939)
[H 13-1] HEVESY, G. v., und F. PANETH, Z. anorg. allg. Chem. **82**, 323 (1913)
[H 16-1] HÖNIGSCHMID, O., Ber. dtsch. chem. Ges. **49**, 1835 (1916)
[H 36-1] HAHN, O., L. MEITNER und F. STRASSMANN, Naturwiss. **24**, 158 (1936)
[H 36-2] HAHN, O., Applied Radiochemistry, Ithaca 1936
[H 36-3] HAHN, O., J. Chem. Soc. [London] **1949** V, S. 259
[H 39-1] HAHN, O., und F. STRASSMANN, Naturwiss. **27**, 11, 89, 163 (1939)
[K 46-1] KIESS, C. C., C. J. HUMPHREYS und D. D. LAUN, J. Research Natl. Bur. Standards **37**, 57 (1946)
[K 46-2] KIESS, C. C., C. J. HUMPHREYS und D. D. LAUN, J. Optical Soc. Amer. **36**, 357 (1946)
RUSSEL, H., jun., Reports LA-145, 24. Sept. 1944 und MPPC-406, 22. Okt. 1946
CAUCHOIS, J., J. phys. radium **13**, 113 (1952)
FRIEDEL, J., Proc. Phys. Soc. [London] **66 A**, 333 (1953)
TOMKINS, F. S., und M. FRED, J. Optical Soc. Amer. **39**, 357 (1949)
[P 16-1] PANETH, F., Z. phys. Chem. **91**, 171 (1916)
[S 34-1] SZILARD, L., und T. A. CHALMERS, Nature [London] **134**, 462 (1934)

E. RADIOAKTIVE NUKLIDE IN DER PHYSIK UND TECHNIK

In der Physik und Technik werden radioaktive Nuklide als *Strahlungsquellen* und zur *Markierung* von Stoffen verwendet. Die weitere Möglichkeit, radioaktive Nuklide zur *Altersbestimmung* zu benutzen, hat für die Kosmologie, Geologie und Paläontologie Bedeutung; auch die sich hieraus ergebenden Verfahren sollen kurz beschrieben werden.

XI. Radioaktive Nuklide als Strahlungsquellen

Zur Verfügung steht eine Anzahl verschiedener *Strahlenarten* mit unterschiedlichen Eigenschaften: die α-Strahlung, die β-Strahlung, die γ-Strahlung und die Neutronenstrahlung.

Die Verwendung radioaktiver Nuklide als Strahlungsquellen beruht auf der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Stoff. Sowohl die Schwächung als auch die

Tabelle 11. Einige reine β^--Strahler und ihre Eigenschaften

Atomart	Halbwertszeit[1] $T_{1/2}$	Maximalenergie[1] [MeV]
$_1H^3$	12,262a	0,01861
$_{28}Ni^{63}$	125 a	0,067
$_6C^{14}$	5570a	0,156
$_{16}S^{35}$	87,1d	0,167
$_{61}Pm^{147}$ [2]	2,64a	0,223
$_{20}Ca^{45}$	164d	0,254
$_{36}Kr^{85}$ [2]	10,3a	0,672
$_{81}Tl^{204}$	3,78a	0,764
$_{50}Sn^{123i}$ [3]	≈ 130d	1,42
$_{38}Sr^{89}$	50,5d	1,463
$_{15}P^{32}$	14,30d	1,707
$_{38}Sr^{90}/_{39}Y^{90}$ [4]	27,7a	2,260

[1]) Angaben nach Bd. II, Tabellenanhang.
[2]) geringe Gammastrahlung.
[3]) Isomer des $_{50}Sn^{123}$.
[4]) Die beiden Nuklide befinden sich im radioaktiven Gleichgewicht.

Streuung der Strahlen durch ein Untersuchungsobjekt werden ausgenutzt, um Aussagen über den Stoff selbst zu erhalten, oder man läßt die Strahlung auf ein Material einwirken, um Veränderungen in diesem hervorzurufen.

Bei physikalischen und technischen Anwendungen werden vorwiegend beta- und gammastrahlende Nuklide als Strahlungsquellen eingesetzt.

Es gibt eine große Anzahl *Betastrahler*. Besondere Bedeutung haben die „reinen Betastrahler", da sie keine Gammastrahlung emittieren, die Schutzmaßnahmen mit größerem Aufwand erforderlich macht. In der Tabelle 11 sind die gebräuchlichsten Betastrahler zusammengestellt. Wie der Aufstellung zu entnehmen ist, findet man unter den künstlich radioaktiven Nukliden reine Betastrahler in nahezu jedem gewünschten Energiebereich unterhalb 2,3 MeV; das ist eine für die Anwendung (z. B. für Durchstrahlungsversuche) sehr günstige Voraussetzung.

Reine *Gammastrahler* gibt es bis auf wenige Ausnahmen (z. B. $_{34}Se^{77i}$, $_{55}Ba^{135i}$) nicht. Viele radioaktive Nuklide senden jedoch neben der Teilchenstrahlung Gammaquanten aus. Diese Strahler eignen sich als Gammaquellen ausgezeichnet, und auch hier existiert eine große Auswahl hinsichtlich der Quantenenergien und anderer wichtiger Eigenschaften. In der Tabelle 12 sind einige zur Herstellung von Gammaquellen geeignete Radionuklide aufgeführt. Die beiden in Klammern gesetzten Strahler werden wegen der relativ kurzen Halbwertszeit nur in Ausnahmefällen als Strahlungsquellen benutzt. Es ist günstig, Nuklide mit großen Halbwertszeiten zu verwenden, damit die Strahlenquellen lange Lebensdauern haben, ehe sie ausgewechselt werden müssen.

Tabelle 12. Einige Gammastrahler und ihre Eigenschaften

Atomart	Halbwertszeit[1]) $T_{1/2}$	Energie der häufigsten Gammaquanten[1]) [MeV]
$_{62}Sm^{145}$	340 d	0,0613
$_{63}Eu^{155}$	1,7 a	0,0189 . . . 0,131
$_{64}Gd^{153}$	236 d	0,0698 . . . 0,1031
$_{58}Ce^{144}$	282 d	0,0334 . . . 0,1452
$_{69}Tm^{170}$	129 d	0,0842
$_{58}Ce^{141}$	32,5 d	0,145
$_{80}Hg^{203}$	46,9 d	0,279
$_{77}Ir^{192}$	74,4 d	0,316 . . . 1,157
($_{79}Au^{198}$)	2,697 d	0,4118 . . . 1,089
$_{34}Se^{75}$	127 d	0,025 . . . 0,402
$_{55}Cs^{137}/_{56}Ba^{137}$	26,6 a	0,662
$_{73}Ta^{182}$	115,1 d	0,0334 . . . 1,454
$_{27}Co^{60}$	5,24 a	1,332; 1,173
($_{11}Na^{24}$)	15,0 h	2,754; 1,368

[1]) Angaben nach Bd. II, Tabellenanhang.

Als *Alphastrahler* stehen 30 natürliche und 70 künstliche Radionuklide zur Verfügung. *Neutronenstrahlen* werden z.B. bei den Kernspaltungsreaktionen im Reaktor und durch Bestrahlung von Beryllium mit Alphateilchen (s. S. 171) erzeugt.

§ 49. Anwendung der Schwächung, Streuung und Bremsung von Kernstrahlen

Die Teilchen bzw. Photonen einer Strahlung treten beim Durchdringen einer Schicht mit den Atomen des Stoffes in Wechselwirkung (vgl. z. B. Bd. I, Abschn. VI sowie Bd. II, Abschn. VI und D). Sie werden dabei einesteils absorbiert und verlassen andernteils die Schicht in einer anderen Richtung als das primäre Strahlenbündel. Die Schwächung und die Streuung sind nicht nur von der Art und der Energie der Strahlung, sondern auch vom Material und der Schichtdicke des Stoffes abhängig. Daraus ergaben sich neue Meßverfahren zur Dickenbestimmung, zu Dichtemessungen usw. In der Hauptsache entstanden zwei Verfahren: die *Durchstrahlungsmethoden* und die *Rückstreumethoden*. Während die Durchstrahlungsverfahren auf der Schwächung der Strahlung durch den Stoff beruhen, nutzen die Rückstreuverfahren die Reflexion der Strahlung aus.

Schnelle Neutronen werden durch Wasserstoff besonders stark abgebremst. Die *verlangsamten Neutronen* lassen sich mit speziellen Strahlendetektoren registrieren. Auf dieser Grundlage wurde eine Methode zur Feuchtigkeitsbestimmung entwickelt.

Alphateilchen verlieren ihre Energie bereits in sehr dünnen Schichten. Sie eignen sich deshalb zur Dickenbestimmung extrem dünner Folien nach dem Durchstrahlungsverfahren. Sehr energiereiche α-Teilchen (8 MeV) haben in Luft (15 °C, 760 Torr) eine Reichweite von nur 7,4 cm, die sich in Aluminium auf $4{,}2 \cdot 10^{-3}$ cm reduziert.

Betateilchen sind durchdringungsfähiger als α-Teilchen. Die maximale Reichweite der β-Strahlen technisch verwendbarer Radionuklide geht bis zu 1750 cm in Luft und 0,6 cm in Aluminium (Ru^{106}/Rh^{106}: $E_{max} = 3{,}5$ MeV). Im Gegensatz zu den α-Teilchen, die Materie nahezu geradlinig durchqueren, wird ein β-Teilchen wegen seiner geringen Masse häufig abgelenkt und beschreibt beim Durchdringen von Stoffschichten Zickzackbahnen. Die vielfache Ablenkung hat zur Folge, daß ein erheblicher Teil der β-Teilchen um große Winkel gestreut wird. Verlassen Strahlen die Schicht nach jener Seite, auf der sich die Strahlenquelle befindet, dann liegt Rückstreuung vor. Die Intensität der zurückgestreuten Strahlung ist vom Streuwinkel abhängig (Abb. 30).

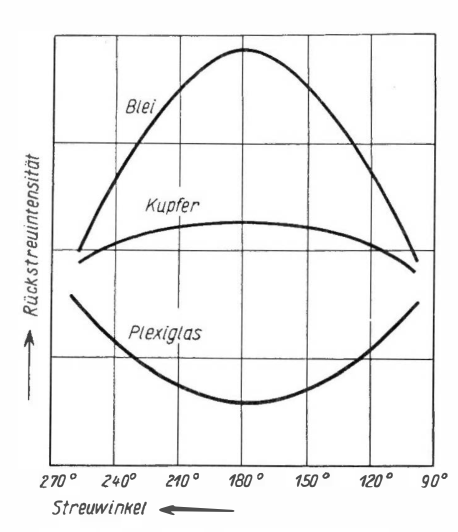


Abb. 30. Winkelverteilung der zurückgestreuten β-Strahlung für 3 verschiedene Reflektormaterialien

Betastrahlen eignen sich zur Dicken- oder Dichtebestimmung nach dem Durchstrahlungsverfahren, wenn dünne Schichten vorliegen. Die Rückstreumethode kann in einigen speziellen Fällen vorteilhaft angewandt werden, z. B. zur Messung der Dicke von Schichten, die auf eine Unterlage aufgetragen sind.

Gammastrahlung ist sehr durchdringungsfähig. Sie hat keine definierte Reichweite. Beim Durchdringen eines Stoffes werden die Gammaquanten durch den Photoeffekt oder den Paarbildungseffekt total absorbiert. Beim Compton-Effekt verlieren sie Energie und werden aus der Bahn herausgestreut.

Die Durchstrahlungsmethoden für dicke Materialien beruhen auf der Schwächung der Intensität von Gammastrahlen. Gammaquanten können durch Compton-Effekt zurückgestreut werden. Diese Streuphotonen bilden die Grundlage der Rückstreuverfahren mit Gammastrahlung.

Neutronen haben große Reichweiten. Da sie keine Ladung besitzen, fehlt die Coulombsche Wechselwirkung mit den Teilchen des Stoffes. Ein energiereiches Neutron wird im allgemeinen erst dann beeinflußt, wenn es so nahe an einen Atomkern herangekommen ist, daß Kernkräfte wirken. Der Wirkungsquerschnitt der Atomkerne Neutronen gegenüber ist daher gering. Deshalb können Neutronen dicke Materialschichten durchdringen.

Schnelle Neutronen verlieren ihre Energie vorwiegend durch elastische Stöße mit Atomkernen. Sie werden um so schneller verlangsamt, je mehr Energie pro Stoßvorgang übertragen wird und je dichter die Wechselwirkungsprozesse folgen. Nach den Gesetzen des elastischen Stoßes ist die bei einem Wechselwirkungsprozeß übertragene Energie um so größer, je weniger sich die Massen der Stoßpartner unterscheiden. Bei Zusammenstößen mit Wasserstoffkernen verlieren demnach Neutronen den höchsten Energiebetrag. Hinzu kommt, daß der Wirkungsquerschnitt des Wasserstoffs für Neutronenstreuung besonders bei bereits verlangsamten Neutronen relativ hoch liegt, so daß auch die Dichte der Wechselwirkungsprozesse groß ist. Wasserstoff ist das wirksamste Element zur Verlangsamung von Neutronen und übertrifft in dieser Hinsicht alle anderen Elemente des Periodischen Systems.

a) Durchstrahlungsverfahren

Durchstrahlungsverfahren werden zur Dickenmessung, Dichtebestimmung, Füllstandsanzeige, zerstörungsfreien Werkstoffprüfung u. a. angewandt. Die Meßanordnung ist im Prinzip für alle Anwendungsverfahren und Strahlenarten gleich. Zwischen Strahlenquelle und Strahlungsmeßgerät wird die zu untersuchende Schicht gebracht und die Absorption der Strahlung im Stoff gemessen (Abb. 31).

Zur *Dickenmessung* sehr dünner Schichten (Folien) werden α-Strahler und sehr weiche β-Strahler verwendet. Es ist möglich, durch Bestimmung der Absorption von α-Strahlen Schichten der Flächenmasse bis zu einigen mg/cm² genau zu messen.[1]

[1] Beim Durchstrahlungs- und beim Rückstreuverfahren wird die Schichtdicke vorwiegend in g/cm² bzw. mg/cm² angegeben. Diese Einheit der Flächenmasse ergibt sich durch Multiplikation von Dicke und Dichte.

Als Strahlendetektoren werden Zählrohre, Ionisationskammern oder Szintillationszähler benutzt (s. Bd. I). Der Einsatz eines Szintillationszählers hat den Vorteil, daß die schon durch die Folie geschwächte Strahlung direkt auf das Szintillationsmaterial (z.B. einen Zinksulfid-Leuchtschirm) auffällt, ohne daß durch Absorption in irgendwelchen Zählrohr- oder Kammerfenstern weitere Energie verlorengeht.

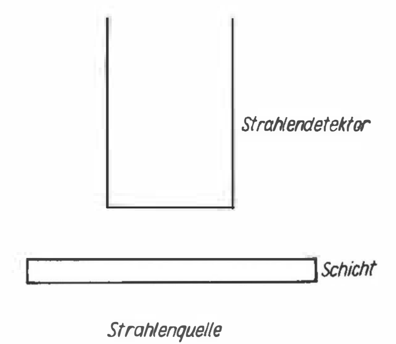


Abb. 31. Schematische Darstellung der Meßanordnung beim Durchstrahlungsverfahren

Dickenmessungen mit α-Strahlen wurden im Bereich von 0,25 bis 5,5 mg/cm² durchgeführt. Als Meßobjekte kommen Zigaretten-, Kondensator- und Seidenpapier sowie sehr dünne Kunststoff- und Metallfolien in Frage.

Auch weiche β-Strahler, z.B. C^{14}, S^{35}, Pm^{147} und Ca^{45}, lassen sich im Prinzip als Strahler zur Messung dünner Folien (1 bis 15 mg/cm²) verwenden. Energiearme β-Teilchen werden ebenfalls von der Luft und dem Strahleneintrittsfenster eines Ionisationsdetektors sehr stark absorbiert. Der Aufbau des Dickenmessers muß dieser Tatsache Rechnung tragen.

Für Schichtdicken zwischen 15 und 1000 mg/cm² stehen die β-Strahler Kr^{85}, Tl^{204}, Sr^{90}/Y^{90}, Ce^{144}/Pr^{144} und Ru^{106}/Rh^{106} zur Verfügung. Die bisher industriell hergestellten Dickenmeßgeräte mit radioaktiven Strahlern verwenden vorwiegend β-Quellen. In erster Linie werden Kr^{85}, Tl^{204} und Sr^{90}/Y^{90} benutzt. Gemessen werden Papier, Pappe sowie Metall- und Kunststoffolien. Die Aktivitäten der Strahler liegen im allgemeinen zwischen 5 und 20 Millicurie.

Sind noch dickere Schichten zu prüfen, so muß γ-Strahlung verwendet werden. (Die früher viel verwendete Methode der Röntgendurchstrahlung ist seit der Einführung radioaktiver Strahlenquellen in den Hintergrund getreten. Radioaktive Quellen sind stabiler und erfordern keine Wartung.) Für Dicken zwischen 1 und 10 g/cm² kommen nur weiche γ-Strahlen in Betracht. Tm^{170} ist ein Strahler, der 84 keV – Quanten aussendet. Die Halbwertszeit dieses Radionuklids ist aber relativ klein (129 Tage), so daß die Meßanlage häufig nachgeeicht und die Strahlenquelle bereits nach einigen Monaten ausgewechselt werden muß. Deshalb wird in steigendem Maße eine Röntgenstrahlung verwendet, die beim Beschuß metallischer Targets mit β-Teilchen des langlebigen Strahlergemischs Sr^{90}/Y^{90} entsteht. Das Intensitätsmaximum dieser elektromagnetischen Strahlung liegt im Energiebereich zwischen 50 und 250 keV, je nach Wahl des Targets und der Anordnung.

Dicke Schichten werden mit energiereichen γ-Strahlen gemessen. Co^{60} ist eines der günstigsten radioaktiven Nuklide. Es ist vorteilhaft wegen seiner langen Lebensdauer ($T_{1/2} = 5{,}24$ Jahre) und der fast einheitlichen Energie der Gammaquanten (1,173 MeV und 1,332 MeV).

Zur Dickenmessung werden entweder Ionisationskammern oder Szintillationszähler verwendet. Geiger-Müller-Zählrohre genügen nicht den Anforderungen, die an die Meßgenauigkeit und die Betriebsdauer solcher Geräte gestellt werden. Indu-

striegeräte mit β-Strahlern enthalten Ionisationskammern, während zur γ-Dickenmessung von kaltgewalzten Metallbändern in letzter Zeit vorwiegend Szintillationszähler verwendet werden. Szintillationszähler haben den Vorteil einer erheblich größeren Nachweisempfindlichkeit für γ-Quanten. Die Aktivität der notwendigen Quellen kann somit reduziert werden, was die Strahlenschutzmaßnahmen sehr vereinfacht.

Dickenmeßgeräte mit γ-Strahlern werden in der Industrie zur Kontrolle von kalt- und von warmgewalzten Metallbändern benutzt.

Gußstücke und Schweißnähte werden bereits seit einigen Jahrzehnten mit elektromagnetischen Strahlen auf Herstellungs- und Verarbeitungsfehler geprüft. Das Durchstrahlungsverfahren gestattet es, die innere Beschaffenheit eines Materials zu erkennen, ohne daß das Werkstück zerstört werden muß (*zerstörungsfreie Werkstoffprüfung*). Als Strahlungsquellen wurden in der Vergangenheit fast ausnahmslos Röntgenröhren benutzt. Nur vereinzelt kamen natürliche Radionuklide (z. B. Ra^{226}) zur Anwendung. Erst seitdem radioaktive Strahler billig im Reaktor hergestellt werden können, hat die Prüfung mit durchdringungsfähiger Kernstrahlung in zunehmendem Maße an Bedeutung gewonnen.

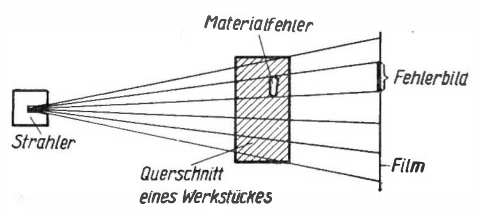


Abb. 32. Schematische Darstellung einer Werkstoffprüfung mit γ-Strahlen

Das Prinzip der Werkstoffprüfung mit γ-Strahlen (*γ-Defektoskopie*) geht aus Abb. 32 hervor. Zwischen Strahlenquelle und Strahlendetektor (Film oder Zähler) wird das zu untersuchende Werkstück gebracht. Enthält das Material einen Hohlraum (Lunker), dann werden die durch dieses Volumen geringerer Dichte dringenden Strahlen weniger geschwächt als die übrige Strahlung. Es erfolgt eine Projektion des Fehlers. Das Fehlerbild erscheint auf dem Film als Stelle größerer Schwärzung. Bei Verwendung von Zählern wird an der betreffenden Stelle eine erhöhte Strahlungsintensität gemessen.

Zum Fehlernachweis werden Filme, Zählrohre und Szintillationszähler verwendet. Wegen der deutlichen Abbildung der inneren Fehler und der Einfachheit des Verfahrens bevorzugt man im allgemeinen Filme (*photoradiographische Methode*). Die photoradiographische Methode hat jedoch den Nachteil, daß lange Belichtungszeiten und Strahlenquellen hoher Aktivität erforderlich sind (Abb. 33). Die Kontrolle von Werkstücken nach dem Fließbandverfahren ist nur mit Zählrohren und Szintillationszählern möglich. Die Fehlersuche mit γ-Zählern kann durch Abtasten des Prüfobjekts oder durch Anordnung einer Zählerbatterie erfolgen.

Bei der photoradiographischen Methode werden sog. Verstärkerfolien auf den Film gelegt, um die Nachweisempfindlichkeit zu erhöhen [S 59-1], [S 60-1]. Es gibt zwei Arten von Verstärkerfolien. Die Wirkung der Bleifolien (0,15 mm dick) beruht darauf, daß Sekundärelektronen in der Folie ausgelöst und Röntgenstrahlen erzeugt werden, die eine zusätzliche Schwärzung des Films verursachen. Die Salzfolien ($CaWO_4$, $BaSO_4$ u.a.) emittieren bei der Absorption von γ-Quanten eine

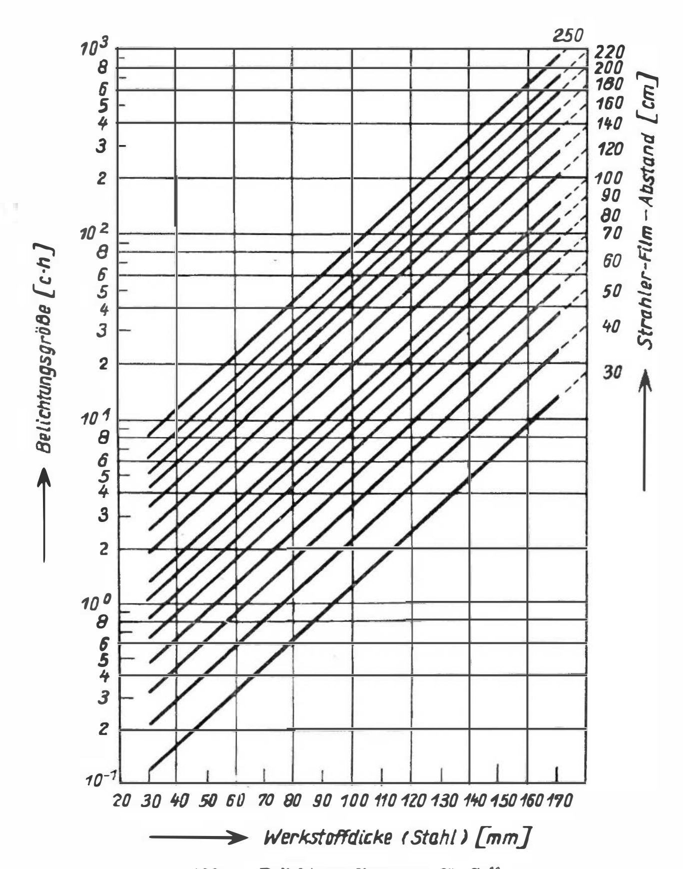


Abb. 33. Belichtungsdiagramm für Co^{60}
(Aufgenommen mit Agfa-Texo-F-Film, der auf beiden Seiten mit 0,15 mm dicken Bleifolien bedeckt war; Filmschwärzung $S = 2$)

Fluoreszenzstrahlung, die photochemisch aktiver ist als die durchdringungsfähige Primärstrahlung. Die notwendigen Belichtungszeiten werden bei Verwendung von Bleifolien auf das 0,25- bis 0,5fache und bei Benutzung von hochverstärkenden Salzfolien sogar auf das 0,015- bis 0,03fache herabgesetzt. Salzfolien haben den Nachteil, daß ihre Korngröße bedeutend über der Größe der AgBr-Körner der Filmemulsion liegt und dadurch die Zeichenschärfe der Fehlerabbildung etwas verringert wird.

Die geometrischen Bedingungen der Aufnahme haben einen erheblichen Einfluß auf die Zeichenschärfe der Abbildung. Das Fehlerbild wird um so deutlicher, je geringer die Ausdehnung der Strahlenquelle, je größer die Entfernung der Quelle vom Werkstück und je kleiner der Abstand zwischen Fehler und Film ist (Abb. 34). Der mittlere Filmabstand kann wegen der vorgegebenen Abmessung des Werkstücks nicht beliebig reduziert werden. Die notwendige Aktivität wächst mit dem Quadrat

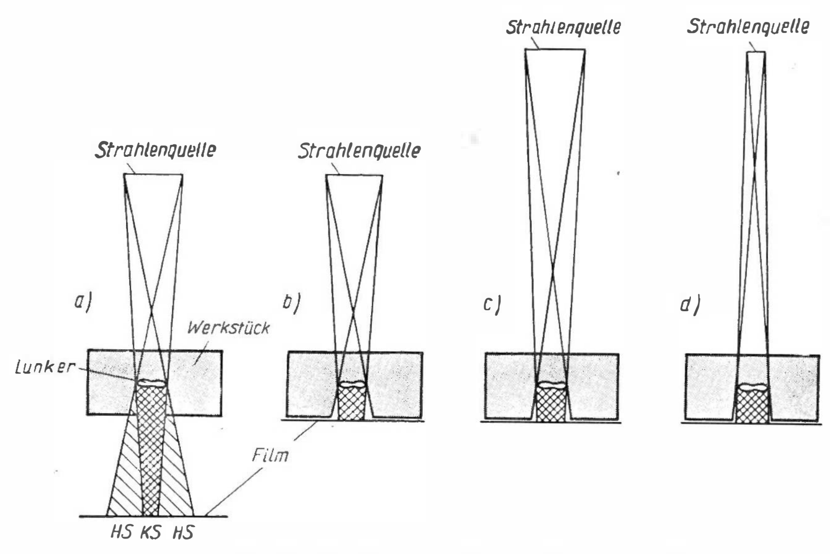


Abb. 34. Einfluß der Geometrie auf die Zeichenschärfe der Abbildung
(a) sehr ungünstige Verhältnisse, b) Verbesserung durch Auflegen des Films auf das zu untersuchende Werkstück, c) höhere Zeichenschärfe infolge Vergrößerung des Abstands Strahlenquelle—Prüfobjekt, d) weitere Verbesserung bei Verwendung eines Strahlers hoher spezifischer Aktivität)

der Entfernung der Strahlenquelle vom Film. Die günstigsten Verhältnisse werden bei optimaler Quellenentfernung durch Auflegen des Films auf das Material und durch Verwendung eines Strahlers hoher spezifischer Aktivität (und damit kleiner Abmessungen) erreicht.

Zur Gammadefektoskopie werden vorwiegend folgende Strahler verwendet:

Tm^{170} bis 6 mm Eisendicke

Ir^{192} zwischen 6 und 50 mm Eisendicke

Co^{60} ab 50 mm Eisendicke (mit Film bis 150 mm, mit Zähler bis 500 mm).

Mit Hilfe der Durchstrahlungsmethode werden auch die *Füllhöhen* von Behältern bestimmt, die Flüssigkeiten oder Schüttgüter enthalten. Das Überschreiten eines vorgegebenen Füllstandes wird durch eine Strahlenschranke festgestellt, die aus Strahler und Strahlendetektor besteht (Abb. 35). Passiert das Füllmaterial das vom Strahlendetektor empfangene Strahlenbündel, dann verringert sich die registrierte Strahlungsintensität sprungartig. Eine kontinuierliche Messung der Füllhöhe ist möglich, wenn mehrere Strahler (Abb. 36a) oder mehrere Strahlendetektoren (Abb. 36b) verwendet werden.

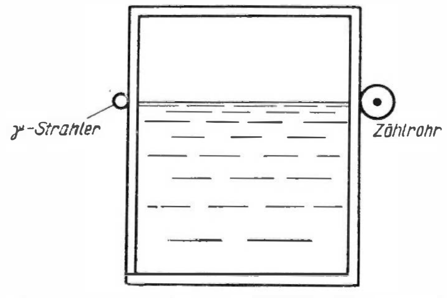


Abb. 35. Strahlenschranke zur Füllstandsüberwachung

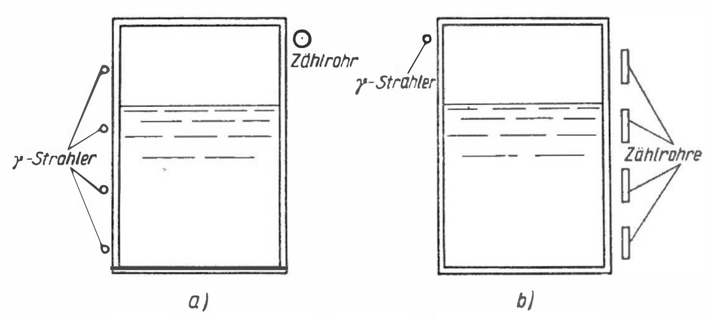


Abb. 36. Kontinuierliche Messung der Füllhöhe eines Behälters a) mit mehreren Strahlern, b) mit mehreren Zählrohren

Das Durchstrahlungsverfahren kann auch zur *Dichtebestimmung* verwendet werden. Die Dichte von Erdschichten wird durch Messung der Absorption von γ-Strahlen bestimmt. Flüssigkeiten und Suspensionen, die durch Rohrleitungen strömen, können auf ihre Dichte untersucht werden. Durch Absorptionsmessung ist es z.B. möglich, durch Rohrwände hindurch den Erdanteil im Förderbrei von Saugbaggern zu ermitteln, die Grenzfläche zwischen verschiedenen Erdölprodukten festzustellen [G 60-1] oder die Konzentration einer Lösung zu bestimmen. β-Strahlen werden zur Kontrolle der Packungsdichte von Zigaretten eingesetzt.

b) Rückstreuverfahren

Das Durchstrahlungsverfahren ist nur dann anwendbar, wenn Strahlenquelle und Strahlendetektor auf gegenüberliegenden Seiten der zu messenden Schicht angeordnet werden können. Bei der Messung der zurückgestreuten Strahlung hingegen befinden sich Strahler und Zähler auf der gleichen Seite des Meßgutes (Abb. 37). Der Strahler kann neben den Strahlendetektor, zwischen Zähler und Schicht oder sogar (im Falle spezieller Ionisationskammern für Rückstreumessungen) in das Strahlennachweisgerät gebracht werden. Die günstigste Anordnung hängt von der jeweiligen Meßaufgabe und evtl. von den zur Verfügung stehenden Geräten ab.

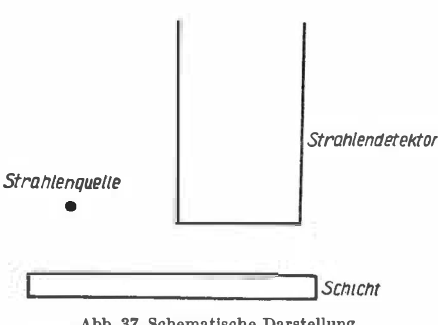


Abb. 37. Schematische Darstellung einer Meßanordnung beim Rückstreuverfahren

Die Intensität der zurückgestreuten Strahlung nimmt sowohl bei β-Teilchen als auch bei γ-Quanten mit wachsender Schichtdicke zu, bis ein *Sättigungswert* erreicht wird. Abb. 38 zeigt den Verlauf einer typischen Meßkurve für β-Strahlung. Bei einer bestimmten Dicke, der *Sättigungsdicke* d_∞, erreicht die Rückstreuintensität einen Sättigungswert. Die Sättigungsdicke liegt bei β-Teilchen im Bereich der doppelten Halbwertsdicke des Strahlers.

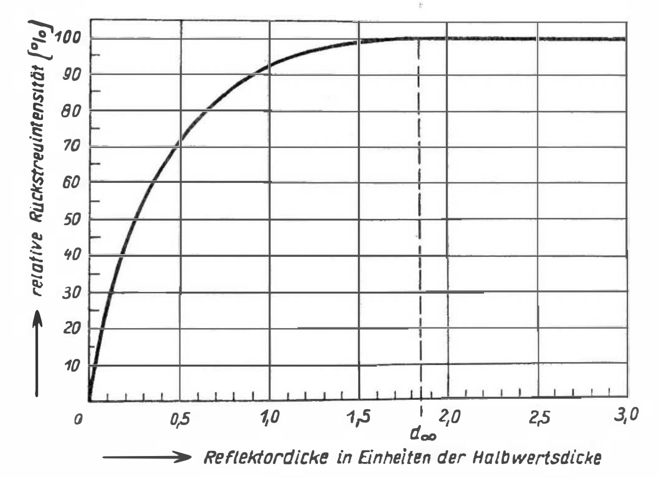


Abb. 38. Rückstreuung von β-Teilchen als Funktion der Reflektordicke

Die Intensität der zurückgestreuten β-Strahlung hängt nicht nur von der Dicke, sondern auch von der Art des streuenden Materials ab. Mit steigender Ordnungszahl wächst die Rückstreuintensität (Abb. 39).

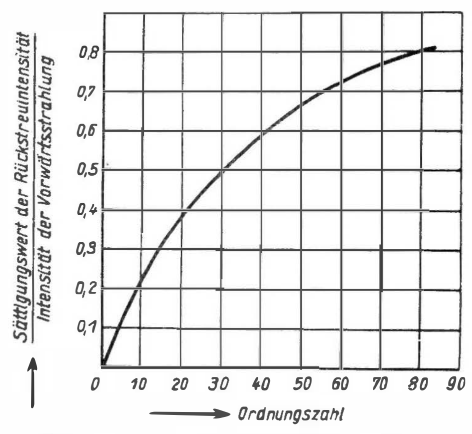


Abb. 39. β-Rückstrahlung bei „unendlich" dicken Reflektoren als Funktion der Ordnungszahl

Die Tatsache, daß die Intensität der zurückgestreuten Teilchen von der *Art des streuenden Materials* abhängt, bietet besondere Anwendungsmöglichkeiten der Rückstreumethode.

Befindet sich eine dünne Schicht vom Material Z_1 auf einer Unterlage vom Material Z_2 und liegen die Ordnungszahlen der beiden Materialien genügend weit auseinander, so läßt sich die *Dicke der Auflageschicht* gut bestimmen. Die Messung ist allerdings nur dann von der Dicke der Unterlage unabhängig, wenn diese oberhalb der Sättigungsdicke liegt. Die Schichtdickenbestimmung beruht auf folgendem Prinzip: Wird zum Beispiel auf ein Material eine sehr dünne Schicht größerer Ordnungszahl aufgebracht, dann wächst die effektive Ordnungszahl des Reflektors und damit die Rückstreuintensität. Die

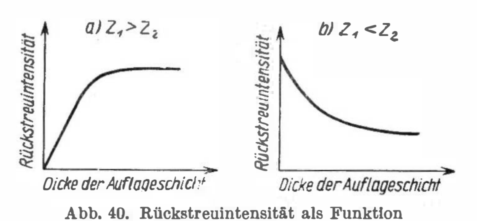


Abb. 40. Rückstreuintensität als Funktion der Dicke der Auflageschicht

(a) Ordnungszahl der Deckschicht Z_1 größer als Ordnungszahl der Unterlage Z_2

b) Ordnungszahl der Deckschicht Z_1 kleiner als Ordnungszahl der Unterlage Z_2

Intensitätszunahme steigt mit wachsender Schichtdicke, bis das Auflagematerial die Sättigungsdicke erreicht hat (Abb. 40a). Ist hingegen $Z_1 < Z_2$, so fällt die Intensität der zurückgestreuten Strahlung mit zunehmender Schichtdicke (Abb. 40b). Diese Methode wird zur Messung galvanischer Schichten und zur Prüfung der Homogenität von Lackschichten verwendet.

Die Abhängigkeit der β-Rückstreuung von der Ordnungszahl des Materials kann auch dazu dienen, Zweistoffgemische quantitativ zu analysieren oder die Konzentration von Stoffen hoher Ordnungszahl in Lösungen zu bestimmen [B 55-1].

Mit Hilfe der γ-Rückstreuung können ebenfalls technische Meßaufgaben gelöst werden. Da die Zahl der zurückgestreuten Quanten von der Dicke des Reflektors abhängt (Abb. 41), sind Dickenmessungen an nur einseitig zugänglichen Meßobjekten (Rohr- und Kesselwänden) möglich. Das Durchstrahlungsverfahren ist allerdings einfacher und führt im allgemeinen zu genaueren Meßergebnissen; deshalb wird die γ-Rückstreuung nur dann angewendet, wenn Absorptionsmessungen undurchführbar sind.

Der Anteil der zurückgestreuten Quanten ist besonders bei energiereichen γ-Strahlen klein (Abb. 42). Es ist somit unerläßlich, die direkte Strahlung beim Meßvorgang auszuschalten. Bei einigen Meßgeräten befindet sich deshalb eine dicke Bleischicht zwischen γ-Quelle und Strahlendetektor. Diese Bleipanzerung hat ein ziemlich hohes Gewicht des Dickenmessers zur Folge. Um diesen Nachteil zu beseitigen, wurden Geräte entwickelt, welche die direkte Strahlung beim Registrierprozeß unterdrücken [P 55-1]. Die Trennung von direkten und gestreuten Strahlen geschieht auf der Grundlage der verschiedenen Energien dieser beiden Strahlungen mit Hilfe eines Szintillationszählers und eines Einkanal-Diskriminators.

Das Rückstreuverfahren mit γ-Strahlung wird nicht nur zur Dickenmessung, sondern auch zur *Bestimmung der Dichte* von Bodenschichten, Straßendecken,

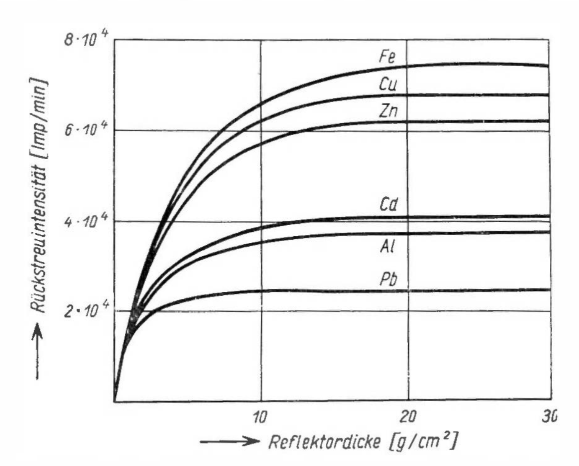


Abb. 41. Abhängigkeit der Intensität der zurückgestreuten γ-Strahlung einer Co^{60}-Quelle von der Reflektordicke bei verschiedenen Elementen (gemessen wurde mit kreisförmigen Scheiben von 6 cm Durchmesser; die Strahlenquelle berührte den Reflektor; Abstand Strahler-Szintillationskristall 2 cm)

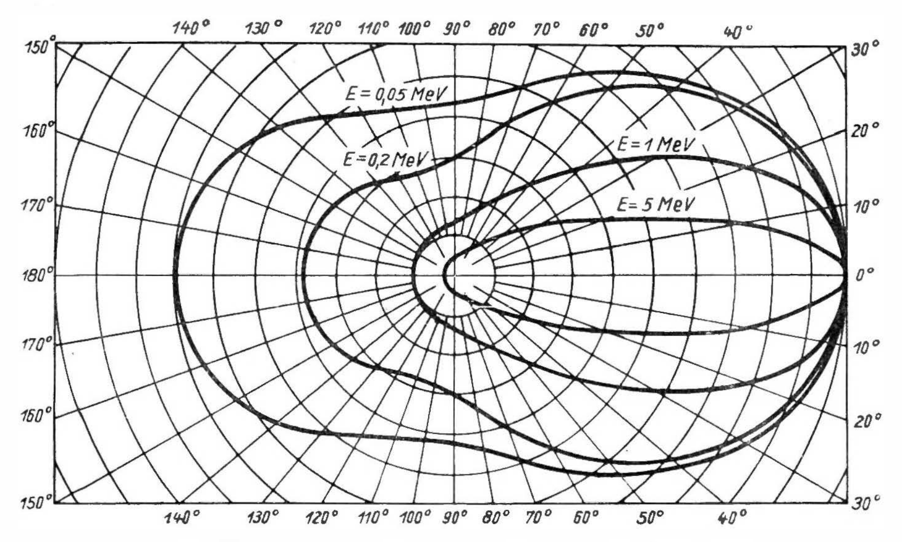


Abb. 42. Winkelverteilung der Streustrahlung bei verschiedenen Quantenenergien

Flüssigkeiten in Rohrleitungen usw. angewendet. Die Abhängigkeit der Rückstreuung energiearmer γ-Quanten von der Ordnungszahl des streuenden Stoffes kann zur Messung des Aschegehalts von Kohle ausgenutzt werden [K 62-1].

c) Neutronenbremsung

Schnelle Neutronen werden durch Wasserstoffatome sehr stark abgebremst. Zur Abbremsung auf *thermische Energie* (0,025 eV) genügen bei 5 MeV-Neutronen im Mittel bereits 19 Zusammenstöße mit Wasserstoffatomen, während in Kohlenstoff 118 Stöße und in Uran sogar 2400 Stöße notwendig sind. In Substanzen mit hohem Wasserstoffgehalt können energiereiche Neutronen keine großen Wege zurücklegen. Die Mehrzahl der Teilchen erreicht nach Durchdringen einer Schicht von wenigen Zentimetern Dicke die thermische Energie [K 59-1]. Bei größeren Schichtdicken sinkt dann die Dichte der thermischen Neutronen infolge der Absorption (Abb. 43).

Die Stoffdicke zwischen Strahlenquelle und Detektor wird am zweckmäßigsten so gewählt, daß das Maximum der Neutronenintensität gemessen wird. Als Neutronenquelle wird ein Gemisch von Beryllium mit Radium oder Polonium benutzt. Die vom Radium bzw. Polonium emittierten α-Teilchen erzeugen im Beryllium Kernumwandlungen, bei denen schnelle Neutronen frei werden:

$$_4Be^9 + {}_2\alpha^4 \rightarrow {}_6C^{12} + {}_0n^1 + 5{,}65\ \mathrm{MeV}.$$

Polonium-Beryllium-Quellen haben den Vorteil, daß keine intensive γ-Strahlung auftritt. Sie besitzen allerdings wegen der relativ kurzen Halbwertszeit des Po^{210} (138 Tage) eine sehr beschränkte Lebensdauer. Radium-Beryllium-Quellen sind langlebig ($T_{1/2} \approx 1590$ Jahre), senden aber eine starke γ-Strahlung aus. Beide Arten von

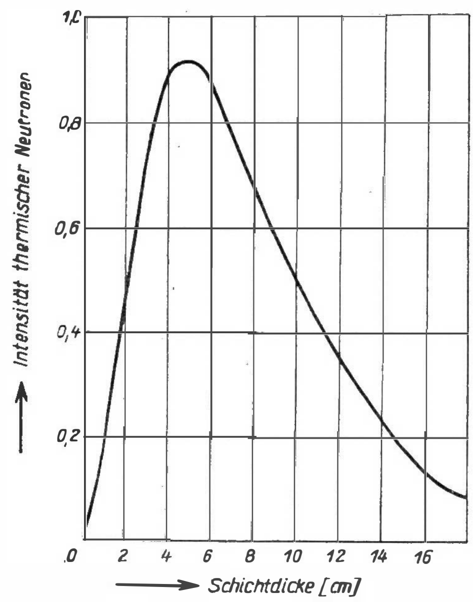


Abb. 43. Intensität der thermischen Neutronen hinter Wasserschichten verschiedener Dicke

natürlichen Neutronenquellen werden in der Praxis verwendet. Po-Be wird häufig deshalb bevorzugt, weil es wesentlich billiger als Ra-Be ist.

Der *Nachweis der langsamen Neutronen* kann entweder direkt mit Hilfe eines Zählers erfolgen, der nur für langsame Neutronen empfindlich ist (z. B, Bortrifluorid-Zählrohr, Sekundärelektronenvervielfacher mit Neutronenszintillator). Die Messung kann aber auch indirekt über Metallfolien (z.B. Indium, Rhodium oder Silber) erfolgen, die von den Neutronen zur Aussendung von β-Teilchen angeregt werden. Die Registrierung der Strahlung ist dann mit einem einfachen Geiger-Müller-Zählrohr möglich. Die indirekte Nachweismethode hat den Vorteil, daß die notwendigen Zählapparaturen einfacher und leichter transportabel sind. Neutronenzähler besitzen andererseits eine große Nachweisempfindlichkeit für Neutronen und sprechen praktisch nicht auf γ-Strahlen an. Weiterhin ist zu beachten, daß die β-Emission in den Metallfolien nicht unmittelbar auf den Neutroneneinfang folgt. Die auftreffenden langsamen Neutronen verursachen die Bildung kurzlebiger radioaktiver Kerne, die Halbwertszeiten bis zu mehreren Minuten besitzen. Die Aktivität der Folie hängt am Anfang von der Bestrahlungsdauer ab. Es wird deshalb im allgemeinen die Einstellung des Sättigungswertes abgewartet, der praktisch nach 5 bis 6 Halbwertszeiten erreicht ist. Das bedeutet Wartezeiten von mehreren Minuten. Die Methode der Folienaktivierung ist deshalb für kontinuierliche Messungen ungeeignet. Um diesen Nachteil zu beseitigen, wurde vorgeschlagen, Cadmium-Blech als Strahlungskonverter zu verwenden [E 60-1], [S 62-1]. Langsame Neutronen verursachen in Cadmium eine (n, γ)-Reaktion, die zur momentanen Aussendung von Gammaquanten führt. Diese Gammastrahlung wird mit einem Geiger-Müller-Zählrohr gemessen. Die in den letzten Jahren entwickelten Industriegeräte arbeiten vorwiegend mit BF_3-Zählrohren oder Szintillationszählern.

Der Nachweis der Neutronenbremsung mittels eines Detektors, der nur auf langsame Neutronen anspricht, kann zur *Feuchtigkeitsbestimmung* benutzt werden, z. B. zur Messung des Feuchtigkeitsgehaltes von Böden, Beton, Holz, Kohle, Sand usw. Es ist auch möglich, dieses Verfahren zur Unterscheidung von Salzen mit verschiedenem Kristallwassergehalt auszunutzen. So wurden z.B. mit einer Neutronensonde kontinuierliche Messungen des Carnallitgehaltes von Kalirohsalzen durchgeführt [K 59-1]. Carnallit hat einen sehr großen Kristallwassergehalt, und deshalb sind Änderungen der Konzentration dieses Salzes von $\pm$ 1,5 Gewichtsprozenten noch nachweisbar.

§ 50. Wirkung radioaktiver Strahlung auf Stoffe

Während bei den bisher geschilderten Verfahren die Veränderung der Strahlung (Intensität, Energie, Richtung) durch Materie ausgenutzt wird, gibt es eine große Anzahl von Beispielen in der Physik und Technik, die auf der *Veränderung von Stoffen* durch Strahlung beruhen. In diesem Paragraphen werden die wichtigsten Strahlenwirkungen besprochen und die bedeutendsten Anwendungen behandelt.

a) Radioaktive Strahlung zur Ionisierung von Gasen

In der Industrie entstehen häufig *elektrostatische Aufladungen*, wenn Stoffe aneinander reiben, die geringe elektrische Leitfähigkeiten besitzen. Diese Aufladungen können verschiedenartige Störungen im Produktionsprozeß verursachen: Papierbahnen oder Kunststoffolien kleben an Walzen, aufgeladene Textilfasern stoßen sich ab, Gewebe ziehen Staubteilchen an usw. An Maschinen, wo Lösungsmitteldämpfe auftreten, können Entladungsfunken zu Bränden führen, und bei staubförmigen Materialien sind sogar Staubexplosionen möglich. – Es muß deshalb dafür Sorge getragen werden, daß keine größeren Aufladungen entstehen.

Die Ladungen können abgeleitet werden, wenn man die Luft in unmittelbarer Nähe des aufgeladenen Materials leitend macht. Das ist mit Hilfe ionisierender Strahlen zu erreichen. α-Strahlen haben ein hohes Ionisierungsvermögen und eignen sich deshalb besonders gut. Nachteilig ist die geringe Reichweite, die bei den üblichen α-Strahlern unterhalb 7 cm liegt. Die Wirkung kann jedoch über größere Entfernungen erfolgen, wenn die ionisierte Luft bewegt wird. Zur Ionisierung ausgedehnterer Räume (bis zu einigen Metern) werden β-Strahler verwendet, z.B. bei der Verarbeitung pulverförmiger Materialien, bei der Bettfedernreinigung usw.

Das Ionisierungsvermögen radioaktiver Strahlen läßt sich auch zur Verbesserung der Betriebseigenschaften von Entladungsröhren ausnutzen. Es werden Leuchtstoffröhren gebaut, bei denen auf der Innenseite des Glasmantels ein reiner β-Strahler aufgetragen ist (z.B. Sr^{90}/Y^{90}). Die ionisierende Wirkung der β-Teilchen erleichtert die Zündung wesentlich. Nach außen, durch den Glasmantel hindurch, kann jedoch keine Strahlung dringen. Auch in Glimmentladungslampen zur Spannungsstabilisierung werden radioaktive Nuklide – auch als Gas – mit eingebaut, um gleichfalls eine leichtere Zündung zu erreichen.

Zur Messung höherer Wechselspannungen werden Funkenstrecken verwendet. Die zur Zündung der Funkenstrecke notwendige Spannung ist vom Abstand der beiden Elektroden (z.B. Kugeln) abhängig. Nachdem die zu messende Spannung an die Elektroden gelegt ist, wird der Abstand so lange verkleinert, bis es zur Funkenbildung kommt. Die Genauigkeit wird bedeutend erhöht, wenn radioaktive Strahlen ständig auf die Funkenstrecke einwirken, weil hierdurch der Zündverzug beseitigt wird.

Da die Zahl der in einem Gas gebildeten Ionen nicht nur von der Art der radioaktiven Strahlung, sondern auch von der Gasart und dem Gasdruck bzw. der

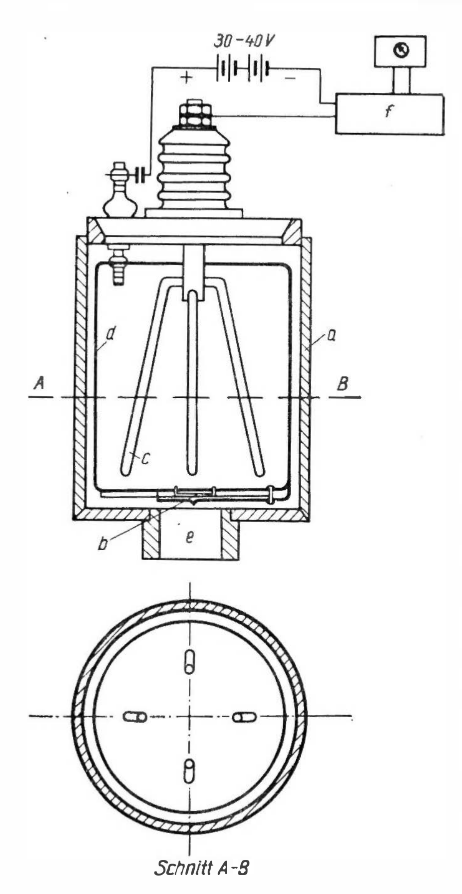


Abb. 44. Schematische Darstellung eines Alphatrons (*a* Vakuummantel, *b* α-Strahler, *c* Rostelektrode, *d* Zylinderelektrode, *e* Meßanschluß, *f* Verstärker)

Gasdichte abhängt, kann die Einwirkung radioaktiver Strahlung auf Gase auch zu Aussagen über Eigenschaften der Gase selbst führen. Gemessen wird hierbei die Leitfähigkeit des in einem gut abgegrenzten Raum (Ionisationskammer) bestrahlten Gases.

Die Druckabhängigkeit des von einem geeichten α-Strahler erzeugten Ionisationsstromes wird bei einem Typ von Vakuummetern ausgenutzt, der unter dem Namen *Alphatron* bekannt geworden ist [M 50-1]. Den Aufbau eines solchen Geräts zeigt Abb. 44. Die positive Zylinderelektrode hat gegenüber der Rostelektrode eine Potentialdifferenz von 30 bis 40 V. Bei dieser Spannung ist das Sättigungsgebiet des Ionisationsstromes bereits erreicht, und es treten noch keine sekundären Ströme auf. Der Ionisationsstrom hängt unterhalb 25 Torr linear vom Gasdruck ab. Wird der Druck größer, dann treten Rekombinationserscheinungen auf, und die Linearität geht verloren. Industriell hergestellte Alphatrons arbeiten im Druckbereich von 10 bis 10^{-6} Torr.

Auch für *gasanalytische Zwecke* ist die Ionisationsmethode verwendbar. Werden Druck und Temperatur des Gases bzw. Gasgemisches konstant gehalten, so hängt die Leitfähigkeit im Gasraum von der Gasart und im Falle eines Gemisches von der Zusammensetzung ab. Die Ionisation ist von der Gasdichte, dem sog. Bremsvermögen eines Gases, und dem Energieaufwand zur Erzeugung eines Ionenpaares abhängig. Bei Gasanalysen nach dem Ionisationsverfahren werden Genauigkeiten von 0,2 Vol.-% erreicht. Mit Kompensationsschaltungen sind noch höhere Nachweisempfindlichkeiten möglich (0,01 Vol.-%).

Auch *Strömungsgeschwindigkeiten* von Gasen lassen sich mit Ionisationskammern messen. Das durch die Kammer strömende Gas wird von einer α-Quelle bestrahlt. Je nach der Geschwindigkeit des Gases kommen mehr oder weniger Ionen zur Entladung. Der gemessene Ionisationsstrom hängt daher von der Geschwindigkeit ab. Voraussetzung dafür ist allerdings, daß die Strömungsgeschwindigkeit des Gases und die Ionengeschwindigkeit im elektrischen Feld vergleichbare Größen haben.

b) Radioaktive Strahlung zur Erzeugung elektrischer Energie

Beim radioaktiven Zerfall wird Energie frei, die in der Technik der Erzeugung kleiner Mengen elektrischer Energien dienen kann. Es gibt vier prinzipielle Möglichkeiten des Aufbaues dieser *radioaktiven Batterien.*

Die erste Batterietype wurde bereits im Jahre 1913 von MOSELEY [M 13-1] entwickelt. Durch Sammlung der von einem Radonpräparat (20 mc) ausgesandten β-Teilchen konnten Spannungen bis zu 150 kV erzeugt werden. Die Stromstärke lag bei 10^{-11} A. Das Prinzip dieser Spannungsquelle ist in Abb. 45 dargestellt. Die in der Mitte der Anordnung auf einem Quarzstab befestigte Quarzkugel enthält das radioaktive Präparat. Die Dicke der Kugelwand wurde so gewählt, daß die α-Strahlung restlos absorbiert und die β-Strahlung nur wenig geschwächt wird. Der Raum zwischen den beiden konzentrischen Kugeln ist evakuiert. Die dem ausgepumpten Innenraum zugewandten Kugeloberflächen sind mit Silberschichten überzogen und bilden die Elektroden der Batterie. Die Potentialdifferenz kommt durch eine Aufladung der Silberschicht der äußeren Kugel zustande, die durch die absorbierten β-Strahlen erfolgt.

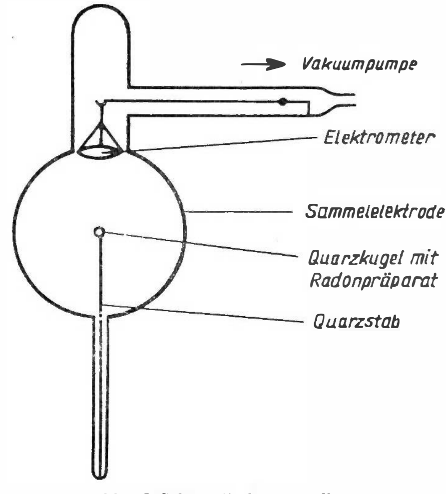


Abb. 45. Schematische Darstellung der ersten radioaktiven Batterie von MOSELEY

Eine ähnliche Anlage wurde vor einigen Jahren in den USA gebaut [L 52-1]. Als β-Strahler benutzte man ein Sr^{90}/Y^{90}-Präparat von 250 mc. Nach Evakuierung auf 10^{-3} Torr konnte eine Spannung von 365 kV erreicht werden. Diese Spannungsgeneratoren haben den Nachteil, daß zur Aufrechterhaltung des Vakuums ständiges Pumpen erforderlich ist.

Auf die Evakuierung des Raumes zwischen den beiden Elektroden kann jedoch verzichtet werden, wenn ein guter Isolator (z.B. Polystyrol) als Füllstoff verwendet wird. Batterien mit festen Dielektrika werden bereits industriell hergestellt. Eine Ausführung liefert eine Spannung von 7 kV und einen Kurzschlußstrom von $4 \cdot 10^{-11}$ A. Als Strahler wird hierbei ein 10 mc-Präparat Sr^{90}/Y^{90} verwendet. Diese Batterien haben den Vorzug kleiner Abmessungen (16 cm³) und einer sehr großen Lebensdauer (etwa 40 Jahre). Abb. 46 vermittelt eine anschauliche Vorstellung von der Größe radioaktiver Batterien mit festem Dielektrikum.

Bei der zweiten Art von radioaktiven Batterien wird die Strahlung zur *Erzeugung von Gasionen* verwendet, die unter der Wirkung des elektrischen Feldes eines *Metallkontaktpotentials* zu den Elektroden wandern und einen kleinen kontinuierlichen Strom vom edleren zum aktiveren Material hervorrufen. Als Elektrodenpaare werden z.B. Magnesium und Bleidioxyd verwendet, die eine Kontaktpotentialdifferenz

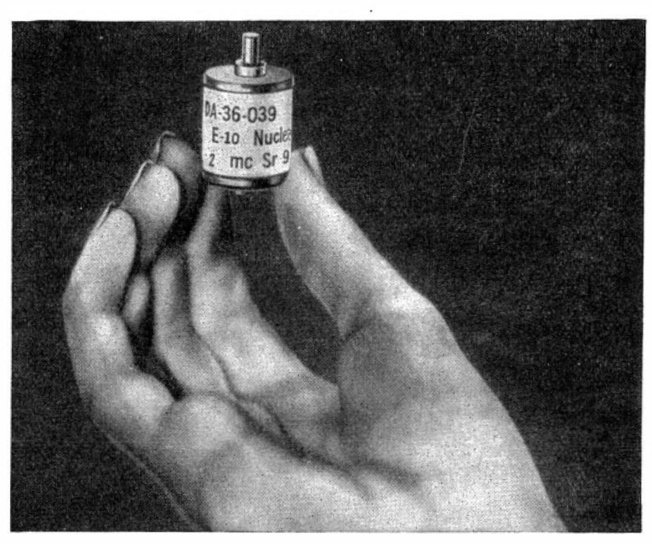


Abb. 46. Radioaktive Batterie mit festem Dielektrikum

von 1,6 V besitzen. Abb. 47 zeigt die schematische Darstellung einer aus mehreren Zellen aufgebauten Batterie. Das Füllgas der Zellen besteht aus einem Gemisch von Argon mit tritiumhaltigem Wasserstoff. Tritium ist ein weicher β-Strahler (Maximalenergie 18,61 keV). Die Aktivität des Gases beträgt etwa 1 mc pro Zelle.

Die dritte Methode beruht auf der Umwandlung der Strahlungsenergie in Wärme, die mit Hilfe des *thermoelektrischen Effekts* wiederum elektrische Energie erzeugt. Durch die Absorption radioaktiver Strahlen wird die Kontaktstelle zweier Metalle erhitzt, und es fließt ein Strom im Thermoelement. Der Wirkungsgrad (d.i. das

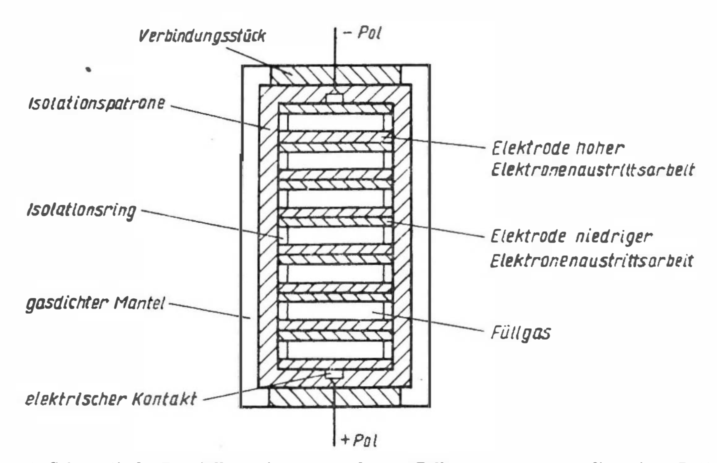


Abb. 47. Schematische Darstellung einer aus mehreren Zellen aufgebauten radioaktiven Batterie nach dem Kontaktpotentialprinzip

Verhältnis zwischen elektrischer Energie und entwickelter Wärmemenge) einer solchen Batterie steigt mit der Temperaturdifferenz der beiden Kontaktstellen und nimmt somit zu, wenn die Quellenaktivität erhöht wird. Mit 57 c Po^{210} wurde ein Wirkungsgrad von 0,1%, mit 2830 c Ce^{144} ein Wirkungsgrad von 4,5% und mit $1{,}81 \cdot 10^5$ c Ce^{144} ein Wirkungsgrad von 7% erreicht. Die elektrische Leistung betrug im ersten Falle $1{,}8 \cdot 10^{-3}$ W, im zweiten 1 W und bei der dritten Ausführung 100 W. Die 1-W-Batterie (6 V Spannung) hat einen Durchmesser von 4 cm und eine Länge von 20 cm, wobei die notwendige Abschirmung nicht mitgerechnet ist. Diese Batterien sind sehr zuverlässig und können dort zum Einsatz gelangen, wo geringes Gewicht der Spannungsquelle verlangt wird und Strahlenschutzmaßnahmen nicht erforderlich sind. Die Herstellungskosten von Batterien mit mehreren Watt Leistungen sind jedoch wegen des hohen Preises der starken Strahlungsquellen noch sehr groß.

Bei der vierten Batterieart wirkt die ionisierende Strahlung auf einen *Halbleiterkristall*, in dem ein Gebiet mit p-Leitung und ein Gebiet mit n-Leitung aneinander grenzen. Die durch Ionisation in der Nähe der Grenzschicht gebildeten Ladungsträger können zum p-n-Übergang diffundieren. Dort wirkt das elektrische Feld der Grenzschicht auf sie ein. Die positiven und die negativen Ladungsträger bewegen sich in entgegengesetzte Richtungen. Dadurch entsteht ein elektrischer Strom, der in einen äußeren Kreis geleitet werden kann [P 54-1]. Jedes geladene Strahlungsteilchen, das den Halbleiterkristall durchdringt, erzeugt etwa 10^5 Ladungsträger. Infolgedessen werden mit β-Strahlern von einigen Dutzend mc Stromstärken erreicht, die im Arbeitsbereich von Transistorschaltungen liegen.

c) Radioaktive Strahlung zur Erzeugung von Lumineszenz

Es ist schon sehr lange bekannt, daß radioaktive Strahlung imstande ist, in bestimmten Substanzen Lumineszenzlicht zu erzeugen. Bereits RUTHERFORD zählte α-Teilchen, indem er diese auf einen Zinksulfidschirm treffen ließ und so die Lichtblitze mit dem Auge registrierte. Diese sehr mühsame und nicht ganz objektive Beobachtungsmethode gewann später erst wieder an Bedeutung, als der Photosekundärelektronenvervielfacher serienmäßig hergestellt wurde. Heute ist es möglich – und diese Zählmethode gelangt teilweise in der Physik und Technik sogar bevorzugt zur Anwendung –, α-, β-Teilchen und γ-Quanten auf dem Umweg über Erzeugung von Lumineszenzlicht (*Szintillationsblitze*) in geeigneten *Phosphoren* (anorganische und organische Materialien) zu zählen.

Erwähnt seien hier nur einige Vorteile dieser Zählmethoden gegenüber anderen: α-Teilchen können auch bei Anwesenheit von β- und γ-Strahlung ohne jeden Nulleffekt und ohne größere Absorptionsverluste (wie z.B. durch Zählrohrwände) registriert werden. β-Szintillationszähler werden bevorzugt dort verwendet, wo z.B. die Ausdehnung eines Zählrohres zu groß oder die zu registrierende β-Strahlung sehr energiearm ist.

Die große Ansprechwahrscheinlichkeit von γ-Szintillationszählern (etwa 50mal besser als bei Zählrohren) ermöglicht das Arbeiten mit sehr viel schwächeren

γ-Quellen als bei Verwendung anderer Verfahren. Dies ist für den Einsatz von γ-Strahlen in der Industrie bezüglich der Strahlenschutzmaßnahmen mitunter von entscheidender Bedeutung.

Die Erzeugung von Lumineszenzlicht durch Strahlung wird auch zur Durchführung dosimetrischer Messungen ausgenutzt. Bereits 1952 erschienen Vorschläge für Momentandosimeter zur Dosisleistungsmessung. Werden, statt die Lichtimpulse zu zählen, die Produkte aus Impulszahlen und Impulsgrößen ermittelt, so kann unmittelbar die an die Meßschicht pro Zeiteinheit abgegebene Energie, also bei luftäquivalentem Stoff die Dosisleistung, bestimmt werden.

Auch integrierende Lumineszenzdosimeter mit Kristallphosphoren werden vorgeschlagen. Sie beruhen auf der Eigenschaft bestimmter Kristallphosphore, ihre absorbierte Energie nach Strahleneinwirkung zu speichern und diese erst nach Erwärmung in Form von Licht abzugeben (*Thermolumineszenz*).

Es sei hier u. a. auf Vorschläge von SCHÖN und Mitarbeiter sowie von HERFORTH und Mitarbeiter [F 60-1], [F 62-1] hingewiesen.

Ein weiteres, sehr bedeutungsvolles Anwendungsgebiet der Erzeugung von Lumineszenz durch radioaktive Strahlung ist die Herstellung von *Leuchtquellen* [R 41-1]. Hierbei handelt es sich nicht um Lichtquellen für Beleuchtungszwecke, sondern um kleine Flächen, die zum Selbstleuchten gebracht werden sollen, wie z.B. Meßgeräteskalen, Orientierungstafeln, Uhrzeiger, Zifferblätter usw. Die Flächen werden mit radioaktiver Leuchtfarbe bestrichen und zeigen so im Dunkeln ein dauerhaftes Leuchten, im Unterschied zu den Leuchtflächen, die nur mit Licht angeregt werden und im Dunkeln nach kurzer Zeit je nach der Abklingdauer des Leuchtstoffes ihr Leuchten verlieren. – Als Strahlenquellen für die radioaktive Leuchtfarbe werden α- und auch β-Strahler verwendet.

Früher, als noch keine geeigneten radioaktiven Nuklide in größeren Mengen erzeugt werden konnten, wurde mit natürlichen radioaktiven Strahlern, vor allem mit Radium und Mesothor, gearbeitet. Die hierbei in der Hauptsache zur Wirkung gelangende α-Strahlung hat den Nachteil, daß sie den Leuchtstoff zersetzt. Organische Leuchtsubstanzen konnten aus diesem Grunde gar nicht verwendet werden; anorganische Leuchtsubstanzen verlieren ebenfalls, wenn auch erst nach sehr viel längerer Einwirkung, einen Teil der Lumineszenzfähigkeit. Es wird angegeben, daß mit Leuchtmassen aus 0,2 mg Radium pro Gramm Zinksulfidleuchtstoff Lichtemission von etwa 10^{-4} Lumen je cm^2 zu erhalten ist. Allerdings ist dieses schon eine Konzentration, die nach einem halben Jahr ein Absinken der Lumineszenz auf den halben Wert bewirkt.

In den meisten Fällen kam das billigere Mesothor I mit 6,7 Jahren Halbwertszeit zur Anwendung.

Da die Leuchtstoffschichten sehr dünn sind, kommt die β- und γ-Strahlung, die von Radium und Mesothor und den Folgeprodukten neben der α-Strahlung ausgesandt werden, kaum zur Wirksamkeit. Hingewiesen sei jedoch auf die Gefährlichkeit dieser radioaktiven Leuchtfarben durch die auftretende Emanation.

Seitdem geeignete betastrahlende Radionuklide in größeren Mengen produziert werden, bevorzugt man zur Herstellung radioaktiver Leuchtfarben reine β-Strahler.

Häufig wird Sr^{90}/Y^{90} verwendet. Die Leuchtstoffschicht muß dann etwas dicker sein, um genügend Strahlungsenergie auszunutzen; sie muß auch möglichst lichtdurchlässig sein. Geeignet sind organische Leuchtstoffe in durchsichtige Kunststoffe eingebettet (z.B. Diphenyloxazol in Polystyrol) oder auch anorganische Phosphore (z.B. Calciumwolframat).

Die Leuchtstoffschichten werden mit durchsichtigem Kunststoff abgedeckt, damit keine β-Strahlung nach außen dringen kann.

Oft wird auch Tritium zur Aktivierung der Leuchtquelle benutzt. Es werden Glasröhrchen auf der Innenwand mit einer dünnen Schicht, z.B. von Zinksulfid, versehen und mit tritiumhaltigem Gas gefüllt. Man hat so Standardlichtquellen, die beispielsweise zur Eichung von Photozellen verwendet werden können.

Leuchtquellen mit β-Strahlern haben bei Verwendung von organischen Phosphoren und mit den üblichen Aktivitäten auch bei anorganischen Phosphoren eine Lebensdauer, die nur von der Halbwertszeit des verwendeten Radionuklids abhängig ist. Je nach Wahl des Leuchtstoffes kann Ausstrahlung in den verschiedensten Farben erfolgen. Mit anorganischen Phosphoren lassen sich Intensitäten von etwa 10 ^{3} lm/cm^{2} erreichen.

d) Wirkungen radioaktiver Strahlung auf Festkörper

Radioaktive Strahlen können das Verhalten fester Stoffe beeinflussen [S 51-1], [D 53-1]. Eigenschaftsänderungen treten allerdings nur dann auf, wenn eine sehr intensive Strahlung längere Zeit auf das Material einwirkt.

Die verschiedenen Stoffarten reagieren unterschiedlich auf Bestrahlung. Eigenschaften von *Metallen* können praktisch nicht durch elektromagnetische Strahlen verändert werden. Bei großen Strahlungsintensitäten erwärmt sich das Metall, aber dauerhafte Eigenschaftsänderungen sind nicht zu beobachten. Völlig anders verhalten sich *Hochpolymere,* wenn elektromagnetische oder andere ionisierende Strahlen einwirken. Hochpolymere zeigen nach Bestrahlung Strukturveränderungen, die ebenso beständig sind wie die chemischen Bindungen des Ausgangsmaterials. Hinzu kommt, daß diese Stoffart erheblich strahlungsempfindlicher ist als die Metalle. Bezüglich der Beständigkeit von Strahlungseffekten liegen die *Halbleiter* und die *anorganischen Isolatoren* im allgemeinen zwischen diesen beiden Extremen. Es sollen nun die Ursachen dieses unterschiedlichen Verhaltens erörtert werden.

Durchdringen Strahlungsteilchen (α-Teilchen, β-Teilchen, Neutronen oder beschleunigte Ionen) eine Materialschicht, dann treten sie mit den Atomen des Stoffes in Wechselwirkung und werden abgebremst. Geladene Teilchen verlieren ihre Energie sowohl bei elastischen als auch bei unelastischen Stoßprozessen. Energiereiche Neutronen führen fast nur elastische Stöße aus.

Elastische Wechselwirkungen mit Festkörperatomen, die in einem Kristallgitter verankert sind, haben zur Folge, daß ein Teil dieser getroffenen Atome soviel Energie aufnimmt, daß sie aus dem Gitterverband herausgelöst werden und wegfliegen.

Die durch Stoß losgelösten Teilchen erhalten häufig eine so große kinetische Energie, daß sie in der Lage sind, weitere Atome von ihren Gitterplätzen zu entfernen.

Im Festkörper entstehen somit Paare von Gitterlücken und Zwischengitterbesetzungen, sog. *Frenkel-Defekte.*

Ein Gitteratom kann nur dann von seinem Platz wegbewegt werden, wenn die beim elastischen Stoß übertragene Energie einen Mindestwert übersteigt. Berechnungen von SEITZ [S 49-1] und experimentelle Untersuchungen an verschiedenen Elementen [L 55-1] führten zu dem Ergebnis, daß diese *Verlagerungsenergie* im allgemeinen bei 25 eV liegt. Kleinere Energiebeträge haben elastische Schwingungen der angestoßenen Atome zur Folge. Liegen die von einem bewegten Teilchen verursachten Schwingungszentren sehr dicht beieinander, dann kommt es zur Bildung von Bereichen, in denen das Material stark erwärmt ist. In Metallen kann ein Volumen mit einem Durchmesser zwischen 10 und 100 Å für sehr kurze Zeit (etwa 10^{-11} sec) auf 10^3 bis 10^4°C erwärmt werden [D 57-1]. Diese aufgeheizten Bereiche nennt man in der englischsprachigen Literatur „thermal spikes" und in der deutschen Literatur *Störungsbereiche.*

In Stoffen hoher Ordnungszahl sind die durch Stoßprozesse entstandenen Gitterlücken am Ende der Reichweite eines eingestrahlten Teilchens so eng benachbart, daß Bereiche entstehen, in denen ein sehr großer Teil der Gitteratome die ursprünglichen Plätze verlassen hat und an anderen Stellen zur Ruhe gekommen ist. Es findet gewissermaßen eine Umlagerung der Gitteratome statt. Diese Bereiche werden deshalb als *Umlagerungsbereiche* (engl. displacement spikes) bezeichnet. Zur Deutung der Strahlenschäden in Metallen sind in den letzten Jahren verschiedene Modellvorstellungen entwickelt worden, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann.

Elektromagnetische Strahlen (Röntgenstrahlen, γ-Strahlen) sind nicht in der Lage, auf direktem Wege die bisher beschriebenen Gitterstörungen zu verursachen. Sie treten vorwiegend mit der Atomhülle in Wechselwirkung. Nur die dabei auftretende Ionisierung kann in sehr kleinem Umfange zu einer Änderung der Gitterstruktur führen.

Die Energie *geladener Strahlungsteilchen* wird zum größten Teil bei Ionisierungsprozessen verbraucht. Der Anteil der elastischen Stöße ist besonders bei energiereichen Teilchen klein. Erst nach starker Abbremsung, also am Ende der Reichweite, überwiegen die elastischen Wechselwirkungsvorgänge. Die Stoffveränderungen, welche durch Ionisationseffekte hervorgerufen werden, spielen daher hier eine große Rolle.

Metalleigenschaften werden durch Ionisierungsvorgänge nicht beeinflußt. Die freigesetzten Elektronen verteilen sich infolge der hohen Leitfähigkeit sehr schnell, und so wird der alte Gleichgewichtszustand wieder hergestellt. In Halbleitern sind kurzzeitige (10 μsec) Änderungen des elektrischen Widerstandes beobachtet worden [D 53-1], die der ionisierenden Strahleneinwirkung zugeschrieben werden müssen. Valenzkristalle, Ionenkristalle und Gläser zeigen nach Einwirkung ionisierender Strahlung Veränderungen, die eine beträchtliche Zeit anhalten. Den nachhaltigsten Einfluß haben Ionisierungsvorgänge in hochpolymeren Substanzen. Bei dieser Stoffart spielen die Gitterstörungen eine untergeordnete Rolle.

Gitterstörungen verursachen in *Metallen* Änderungen des elektrischen Widerstandes, des Elastizitätsmoduls, der kritischen Schubspannung, des Kriechverhaltens,

der Härte und Zugfestigkeit, der Streckgrenze und der Dehnung [S 58-1], [D 53-1], [L 55-1]. Die Veränderungen treten erst nach sehr langer und intensiver Teilchenbestrahlung auf. Die notwendige Bestrahlung liegt bei neutralen Teilchen im allgemeinen zwischen 10^{17} und 10^{20} Neutronen/cm^2. Hinzu kommt, daß die Eigenschaftsänderungen von Metallen sehr wenig wärmebeständig sind. Die Gitterstörungen sind thermisch unstabil. Werden die Zwischengitteratome durch Wärmezufuhr in die Lage versetzt, zu wandern, dann füllen sie die Leerstellen des Gitters wieder auf. Dieser *Erholungsvorgang* (engl. annealing) tritt schon bei sehr tiefen Temperaturen (oberhalb 12 °K) auf und ist noch oberhalb 100 °C zu beobachten.

In *Halbleiterkristallen* rufen Gitterstörungen ebenfalls Veränderungen der elektrischen Leitfähigkeit hervor. Sogar der Leitungscharakter kann sich ändern. Es wurde festgestellt, daß n-Germanium bei Teilchenbeschuß in p-Germanium umgewandelt wird [D 53-1], [S 58-1].

Neue beständige Halbleitermaterialien lassen sich durch Bestrahlung mit thermischen Neutronen herstellen. Als Folge von Kernumwandlungen entstehen Fremdatome im Kristall, welche die Leitfähigkeitsverhältnisse maßgeblich beeinflussen. Durch Strahlungsdosierung ist es möglich, definierte Halbleitereigenschaften zu erzielen.

Anorganische Isolatoren werden verfärbt, wenn ionisierende Strahlen einwirken. Stoffe, die nach intensiver Bestrahlung keine sichtbaren Farbänderungen zeigen, weisen neugebildete Absorptionsbanden im ultravioletten Spektralgebiet auf (z.B. Quarz [B 56-1]). Bei den Alkalihalogenidkristallen sind die Strahlungseffekte gründlich untersucht worden. Es wird heute allgemein die Auffassung vertreten, daß die Verfärbung von sog. *Farbzentren* verursacht wird, die als Folge der Ionisierungsvorgänge entstehen. Farbzentren kommen z. B. zustande, wenn losgelöste Elektronen auf unbesetzte Gitterplätze negativer Ionen wandern und nun mit jeweils einem der umgebenden positiven Ionen neutrale Atome bilden.

Optische Gläser können durch Verfärbung unbrauchbar werden. Sie sind deshalb vor intensiver Bestrahlung zu schützen. Zusätze von Cer erhöhen die Widerstandsfähigkeit des Glases gegenüber Verfärbungserscheinungen. Cer-haltige Gläser benutzt man in Strahlenschutzeinrichtungen. – Die bei Teilchenbestrahlung in Quarzkristallen entstehenden Gitterstörungen bewirken Änderungen der Wärmeleitfähigkeit [D 53-1], [L 55-1]. Die Verringerung der Wärmeleitfähigkeit wächst mit zunehmender Bestrahlungsdosis.

Die Eigenschaften von *Hochpolymeren* können durch ionisierende Strahlen erheblich verändert werden. So verursachen die bei Ionisierungsvorgängen auf die Kettenmoleküle übertragenen Energiemengen die Zerstörung von Valenzbindungen. Als Folge davon treten entweder Spaltungen oder Vernetzungen der Makromoleküle auf. Es gibt Stoffe, die bei Bestrahlung vorwiegend vernetzt werden (z. B. Polyäthylen, Polystyrol, Kautschuk, Nylon usw.). Bei anderen Hochpolymeren (PVC, Plexiglas, Teflon, Oppanol usw.) überwiegt die Kettenspaltung. Durch Vernetzung wird die Festigkeit des Stoffes erhöht, die Löslichkeit verringert und der Erweichungspunkt nach höheren Temperaturen verschoben. Kettenspaltung verursacht das Gegenteil. Hinreichend starke Bestrahlung verwandelt festes Oppanol in eine

zähe Flüssigkeit [K 57-1]. Blocks aus Teflon zerfallen nach einigen 10^3 rad zu Pulver [C 54-1].

Technische Bedeutung haben in erster Linie die Eigenschaftsänderungen, die zu einer Qualitätsverbesserung des hochpolymeren Stoffes führen. Über die industrielle Herstellung bestrahlten Polyäthylens wurde bereits 1954 berichtet [P 54-2]. Der Erweichungspunkt des Polyäthylens (70°C) kann schon durch schwache Vernetzung über den Siedepunkt des Wassers hinaus verschoben werden [C 54-1]. Dadurch wird die Wärmefestigkeit dieses Kunststoffes erhöht.

XII. Radioaktive Nuklide zur Markierung

Radioaktive Nuklide können verhältnismäßig leicht durch ihre Strahlen nachgewiesen werden. Stoffe, die radioaktive Atome enthalten, sind an der Strahlung zu erkennen. Man kann deshalb chemische oder physikalische Prozesse von Stoffen verfolgen, wenn diese in geeigneter Weise mit aktiven Atomen *markiert* (injiziert) sind, da sich diese von den stabilen Isotopen chemisch nicht unterscheiden (s. a. § 62). (Bei Elementen niedriger Ordnungszahl ist allerdings der Isotopieeffekt zu berücksichtigen.) Die radioaktiven Isotope werden daher auch *Leitisotope* und das auf diesem Prinzip beruhende Verfahren die *Leitisotopenmethode* genannt. Die bei solchen Untersuchungen eingesetzten radioaktiven Nuklide bezeichnet man als *Indikatoren.*

Durch die Ausstrahlung der radioaktiven Atome ist es möglich, geringe Mengen eines radioaktiven Stoffes aufzuspüren. Mit einem einfachen Glockenzählrohr können z. B. 10^{-18} Mol einer betastrahlenden Substanz ermittelt werden, die eine Halbwertszeit von 1 Tag besitzt [B 55-2]. Die Nachweisgrenze läßt sich noch weiter herabdrücken, wenn die aktive Probe in das empfindliche Volumen eines mit 100% Ausbeute messenden Detektors gebracht und der Nulleffekt durch entsprechende Maßnahmen sehr klein gehalten wird. Erfolgt die Markierung mit einem radioaktiven Isotop, so spricht man von *isotoper Markierung.* Die große Empfindlichkeit erlaubt es, Meßproben mit kleinen Konzentrationen an radioaktiven Stoffen zu verwenden. Besitzt das radioaktive Nuklid eine andere Ordnungszahl als der markierte Stoff, so liegt *nichtisotope Markierung* vor. Ob isotope oder nichtisotope Markierung anzuwenden ist, hängt in erster Linie vom Untersuchungsobjekt ab. Eine chemische Identität des Indikators mit dem markierten Stoff ist z. B. nicht erforderlich bei Verschleißmessungen, Strömungsuntersuchungen usw. Auf isotope Markierung kann hingegen nicht verzichtet werden, wenn ein Diffusionsvorgang untersucht oder der Dampfdruck gemessen werden soll.

Mit der *Indikatormethode* (auch *Tracer-Methode* genannt, nach dem englischen Wort trace = Spur, Fährte) werden im Prinzip zwei Fragestellungen beantwortet:

Welchen Weg geht der betreffende Stoff beim Transport durch ein untersuchtes System bzw. bei der Verteilung oder Reaktion im untersuchten System und

mit *welcher Geschwindigkeit* geht diese Bewegung oder Reaktion vor sich.

Es gibt heute praktisch für alle Elemente geeignete Leitisotope. Nur am Anfang des Periodischen Systems existieren einige Lücken; die betreffenden radioaktiven Nuklide sind so kurzlebig, daß sie nur in Ausnahmefällen angewendet werden können. Die Elemente Helium, Lithium, Bor und Neon besitzen keine radioaktiven Isotope mit Halbwertszeiten oberhalb einer Minute. Die größten Halbwertszeiten bei Stickstoff, Sauerstoff und Magnesium liegen unterhalb von 10 Minuten. Einige radioaktive Nuklide wiederum haben so weiche Strahlungen, wie z.B. C^{14} oder H^3, daß die Meßmethode sehr kompliziert ist. In der Tabelle 13 sind Atomarten aufgeführt, die als Leitisotope zur Anwendung gelangen.

Tabelle 13. Einige Leitisotope und ihre Eigenschaften

Z	Symbol	*A*	Halbwertszeit $T_{1/2}$	maximale Teilchenenergien [MeV]	Quantenenergien [MeV]
1	H	3	12,262 a	0,01861 (β^-)	–
6	C	14	5570 a	0,156 (β^-)	–
11	Na	24	15,00 h	1,394; 4,17 (β^-)	1,368; 2,754; 4,12
14	Si	31	2,62 h	0,22; 1,48 (β^-)	1,26
15	P	32	14,30 d	1,707 (β^-)	–
16	S	35	87,1 d	0,167 (β^-)	–
18	Ar	37	35,0 d	–	0,82
		41	109,6 m	1,199; 2,48 (β^-)	1,29
19	K	42	12,46 h	0,5; 1,99; 3,55 (β^-)	0,39; 1,52
20	Ca	45	164 d	0,254 (β^-)	–
24	Cr	51	27,8 d	–	0,320; 0,325; 0,645
25	Mn	52	5,69 d	0,575 (β^+)	0,734; 0,940; 1,46
26	Fe	59	45,1 d	0,271; 0,462; 1,560 (β^-)	1,098; 1,289
27	Co	57	270 d	0,194; 0,315 (β^+)	0,0144 . . . 0,708
		60	5,24 a	0,312; 1,478 (β^-)	1,173; 1,332
28	Ni	57	36 h	0,326; 0,722; 0,849 (β^+)	0,127 . . . 1,89
29	Cu	64	12,88 h	0,571 (β^-); 0,657 (β^+)	1,345
30	Zn	65	245 d	0,325 (β^+)	1,118
		69	13,8 h	0,903 (β^-)	0,438
31	Ga	72	14,2 h	0,637 . . . 3,166 (β^-)	0,32 . . . 3,34
32	Ge	77	11,3 h	0,71; 1,379; 2,196 (β^-)	0,153 . . . 2,32
33	As	76	26,8 h	0,36 . . . 2,97 (β^-)	0,555 . . . 2,06
34	Se	75	127 d	–	0,025 . . . 0,402
35	Br	82	35,87 h	0,444 (β^-)	0,545 . . . 1,469
36	Kr	85	10,3 a	0,159; 0,672 (β^-)	0,517
37	Rb	86	18,66 d	0,23; 0,71; 1,79 (β^-)	1,079
38	Sr	89	50,5 d	1,463 (β^-)	0,913
42	Mo	99	66 h	0,41; 0,80; 1,18 (β^-)	0,040 . . . 0,85
46	Pd	109	13,5 h	1,03 (β^-)	0,087; 0,188
47	Ag	110	253 d	0,0875 . . . 2,876 (β^-)	0,1167 . . . 1,383
		111	7,5 d	0,69; 0,79; 1,04 (β^-)	0,247; 0,34
48	Cd	115	42,6 d	0,19 . . . 1,61 (β^-)	0,18 . . . 1,30

Tabelle 13. (Fortsetzung)

Z	Symbol	A	Halbwertszeit $T_{1/2}$	maximale Teilchenenergien [MeV]	Quantenenergien [MeV]
49	In	114	49,0 d	0,71; 1,984 (β^-); 0,40 (β^+)	0,191 . . . 1,299
50	Sn	113	119 d	–	0,257; 0,392
		123	≈130 d	1,42 (β^-)	0,153 (?)
51	Sb	122	2,80 d	0,450 . . . 2,015 (β^-)	0,0607 . . . 1,900
		124	60,9 d	0,24 . . . 3,2 (β^-)	0,605 . . . 2,28
55	Cs	131	9,6 d	–	–
		134	2,1 a	0,083 . . . 0,683 (β^-)	0,202 . . . 2,03
56	Ba	131	11,5 d	–	0,083 . . . 1,03;
57	La	140	40,2 h	0,42 . . . 2,20 (β^-)	0,110 . . . 2,53
58	Ce	141	32,5 d	0,432; 0,591 (β^-)	0,145
62	Sm	153	47,1 h	0,132; 0,65; 0,72; 0,82 (β^-)	0,070 . . . 0,605
63	Eu	152	12,7 a	0,146 . . . 1,855 (β^-); 0,895 (β^+)	0,122 . . . 1,413
		154	16 a	0,15 . . . 1,84 (β^-)	0,123 . . . 1,6;
74	W	185	75,8 d	0,435 (β^-)	–
		187	24,0 h	0,34; 0,63; 1,33 (β^-)	0,0721 . . . 0,866
75	Re	186	88,9 h	0,307; 0,934; 1,072 (β^-)	0,1228; 0,137; 0,627; 0,764
76	Os	191	16,0 d	0,142 (β^-)	0,0417; 0,129
77	Ir	192	74,4 d	0,67 (β^-)	0,136 . . . 1,157
78	Pt	197	18 h	0,468; 0,479; 0,670 (β^-)	0,0776; 0,191; 0,279
79	Au	198	2,697 d	0,290; 0,963; 1,371 (β^-)	0,4118; 0,676; 1,089
80	Hg	197	66,4 h	–	0,0774 . . . 0,407
		203	46,9 d	0,212 (β^-)	0,279
86	Rn	222	3,825 d	5,486 (α)	0,510

Die Auswahl der radioaktiven Nuklide für Markierungen erfolgt in mancher Hinsicht unter anderen Gesichtspunkten als bei den zuvor beschriebenen Anwendungen. Während beim Durchstrahlungsverfahren, der Rückstreumethode usw. langlebige Strahler gefordert werden, sollen die Leitisotope häufig keine zu großen Halbwertszeiten besitzen. Die markierten Stoffe benetzen in vielen Anwendungsfällen Anlagen und Geräte, dringen in die Luft ein oder verunreinigen Arbeitsräume, die so schnell wie möglich wieder aktivitätsfrei werden müssen. Aus Strahlenschutzgründen wird deshalb oft verlangt, daß die Radioaktivität innerhalb weniger Tage abgeklungen sein soll.

Die zur Markierung notwendige *Aktivität* der radioaktiven Substanz ist wegen der empfindlichen Nachweisverfahren oft gering; sie richtet sich nach den Kenngrößen der Meßanordnung und der Menge des zu markierenden Materials. Die vom aktiven Stoff verursachte Zählrate muß mindestens so groß sein wie der Nulleffekt:

$$\frac{3{,}7 \cdot 10^7 A \cdot q \cdot m_P \cdot \varepsilon \cdot f_G \cdot f_S k}{M} \geqslant z_0.$$

Daraus folgt

$$A \geqslant \frac{z_0 M}{3{,}7 \cdot 10^7 \cdot q \cdot m_P \cdot \varepsilon \cdot f_G \cdot f_S \cdot k},$$

wobei A die notwendige Aktivität in mc, z_0 die Zählrate des Nulleffekts, M die Masse des zu markierenden Stoffes, m_P die Masse der Meßprobe, q die Zahl der je Zerfallsakt emittierten Teilchen bzw. Photonen, ε die Effektivität des Strahlennachweisgerätes, f_G den Geometriefaktor, f_S den Selbstabsorptionsfaktor und k den Korrekturfaktor, der Absorptionsverluste, Strahlenstreuung und eine evtl. vorhandene Totzeit des Detektors berücksichtigt, bedeuten.

Es werden im folgenden einige Beispiele für die Anwendung der Indikatormethode in Physik und Technik gegeben. Erwähnt sei, daß das Markierungsverfahren besondere Bedeutung in der chemischen, biologischen und medizinischen Forschung und in den entsprechenden Anwendungsgebieten (Landwirtschaft, Diagnostik) gefunden hat. (Hierüber s. Abschn. H.)

§ 51. Indikatorverfahren ohne notwendige chemische Identität von Indikator und markiertem Stoff

Die einfachste Art der Markierung besteht darin, Portionen radioaktiven Materials auf Gegenstände bzw. Materialstücke aufzubringen. So markierte man z.B. *Walzgut* aus Stahl mit radioaktiven Präparaten, um nach Beendigung des technologischen Prozesses die aus verschiedenen Stahlsorten angefertigten Stahlbänder unterscheiden zu können [J 58-1]. Vor dem Walzvorgang wurde ein radioaktiver Stoff auf die Oberfläche des Stahlbandes aufgetragen, wobei jeder Stahlsorte eine bestimmte Zahl radioaktiver Zeichen zugeordnet war.

In ähnlicher Weise lassen sich sog. *Molche* markieren, die mit Druckluft durch Rohrleitungen gepreßt werden, um feste Ablagerungen von den Innenwänden zu entfernen [S 51-2]. Diese propellerartigen Kratzer bleiben manchmal stecken. Die Verstopfungsstelle ist leicht zu finden, wenn am Molch ein γ-Strahler (z.B. Co^{60}) befestigt wird.

Die Markierung mit punktförmigen Strahlern wird auch zur Untersuchung des Verschleißes von *Hochofenausmauerungen* [K 59-2], zur Messung kleiner Durchflußmengen und zur Suche von Korrosionsschäden in Rohren mittels Schwimmern angewandt. Interessant ist die Markierung von Industrieprodukten mit 2 verschiedenen Präparaten, die in einem bekannten Verhältnis zugegeben werden. Aus der Änderung des Verhältnisses durch unterschiedliche Zerfallsgeschwindigkeiten läßt sich das Alter des Meßgutes bestimmen. Dieses Verfahren kommt für Erzeugnisse in Betracht, bei denen das Herstellungsdatum nicht in geeigneter Weise durch Oberflächenbeschriftung vermerkt werden kann und auch andere Etikettierungsmethoden versagen.

Bei der zweiten Markierungsart findet an irgendeiner Stelle des untersuchten Systems eine *Durchmischung* von radioaktiver Substanz und inaktivem Stoff statt. Die Vermischung erfolgt in den meisten Fällen zu Beginn der Untersuchung, wenn das flüssige oder gasförmige Präparat in den zu markierenden Stoff gegeben oder das feste Präparat in eine Schmelze gebracht wird. Es ist naheliegend, die radioaktive Markierung zur *Klärung von Mischungs- und Strömungsvorgängen* zu verwenden.

So läßt sich beispielsweise die Grenzschicht zwischen zwei mischbaren Erdölprodukten, die nacheinander durch eine Rohrleitung strömen, mit einem flüssigen Präparat radioaktiv markieren. Durch Messung der Strahlungsintensität an einem vorgegebenen Ort ließ sich die Ausdehnung des Durchmischungsbereichs ermitteln. Mischungsvorgänge wurden auch bei Siemens-Martin-Öfen [O 58-1], in der Zementindustrie [E 58-1], bei der Papier- und Zelluloseproduktion [E 58-1] usw. untersucht. Die Ergebnisse führten zu einem tieferen Verständnis der dynamischen Prozesse und gaben oft Hinweise für eine Verbesserung der Technologie und vorteilhafte Änderungen der Konstruktion von Maschinen.

Strömungsvorgänge können häufig mit herkömmlichen Methoden gar nicht oder nur unzureichend aufgeklärt werden; deshalb führte man in vielen Fällen Messungen mit radioaktiven Indikatoren durch. Es wurden sowohl Gasströmungen [C 60-1] als auch Wasserströmungen [M 59-1], [C 60-1], [W 60-1] untersucht. Als Indikatoren für gasförmige Stoffe kommen Radon, CH_3Br^{82}, Ar^{41} und Kr^{85} zur Anwendung. In letzter Zeit wird besonders das radioaktive Edelgas Kr^{85} bevorzugt, das vom menschlichen Körper schnell wieder abgegeben wird und deshalb relativ wenig gefährlich ist; die für die Durchführung der Messungen günstige Halbwertszeit (10,3 Jahre) wirft deshalb keine unlösbaren Strahlenschutzprobleme auf. Die Strahlenmessung erfolgt entweder mit Durchflußkammern, oder das Gas wird an Aktivkohle adsorbiert und danach gemessen. In manchen Fällen sind auch Direktmessungen mit einfachen Geiger-Müller-Zählrohren möglich. Zur Markierung von Flüssigkeiten muß eine radioaktive Substanz verwendet werden, die keine chemischen Reaktionen auslöst und auf dem Weg durch das zu untersuchende System möglichst wenig adsorbiert wird.

Mit Hilfe der Indikatormethode lassen sich in kurzer Zeit *Lecks* in Leitungssystemen [E 58-1] oder undichte Ventile [G 60-2] ermitteln. Die Untersuchungsmethoden sind sehr unterschiedlich. In manchen Fällen wird man die undichte Stelle durch Aufspüren des entwichenen radioaktiven Stoffes lokalisieren. Bei langen Rohrleitungen ist es vorteilhafter, aus Änderungen der Strömungsgeschwindigkeit oder (bei gesperrtem Zufluß und Abfluß) aus der Strömungsrichtung auf die Lage des Lecks zu schließen.

Ein wichtiges Anwendungsgebiet der Indikatormethode ist die *Verschleißforschung* [D 58-1]. Die Untersuchung des Verschleißes von Maschinenteilen nach den herkömmlichen Verfahren machte eine Unterbrechung des Arbeitsprozesses und ein Auswägen oder Ausmessen der Verschleißteile erforderlich. Die radioaktive Markierung der Verschleißteile hat die Vorzüge, daß Verschleißmessungen während des Betriebs erfolgen können und die Abnutzung infolge der hohen Empfindlichkeit der Indikatormethode nach erheblich kürzerer Betriebsdauer feststellbar ist. Nach Angaben von Grozin [G 55-1] können schon Abriebmengen von 10^{-8} g festgestellt werden. Die Aktivierung ist auf verschiedenen Wegen möglich:

Zugabe des radioaktiven Materials beim Schmelzen oder Gießen des Verschleißteils,

Einsetzen von Stiften aus radioaktivem Metall in das Verschleißteil,

galvanische Auftragung einer Schicht radioaktiven Materials auf die Verschleißfläche,

Aktivierung des Verschleißteils durch Neutronenbestrahlung im Reaktor,

Einbringen des radioaktiven Isotops durch Diffusion bei hohen Temperaturen,

Elektrofunkenbearbeitung der Oberfläche mit Elektroden aus radioaktivem Metall,

nachträgliche Aktivierung der Verschleißpartikel im Schmiermittel durch Neutronenbestrahlung.

Welche Möglichkeit angewendet wird, hängt von den jeweiligen Gegebenheiten ab. Da beim Abrieb Maschinenteile und Anlagen mit radioaktiven Teilchen verunreinigt werden, ist es im Hinblick auf Strahlenschutzprobleme unzweckmäßig, langlebige Strahler zu verwenden. Die Methode der nachträglichen Aktivierung der Verschleißpartikel von Maschinenteilen [B 60-1] hat den Vorzug, daß Strahlengefährdungen beim Betrieb der untersuchten Maschine nicht auftreten können. Kontinuierliche Messungen sind allerdings nicht möglich. Das ist kein großer Nachteil, wenn in entsprechenden Zeitabständen Ölproben entnommen werden. Wichtig ist bei diesem Verfahren, daß im bestrahlten Schmiermittel Leitelemente enthalten sind, die nur vom untersuchten Verschleißteil stammen können.

Bei Verschleißuntersuchungen an Werkzeugen werden die radioaktiven Verschleißprodukte gemessen, die mit dem Span abgehen [N 58-1]. Man löst oder zerkleinert die in bestimmten Zeitabschnitten anfallenden Späne und untersucht sie anschließend mit einem Zählrohr oder Szintillationszähler. Die Verschleißforschung an Motoren oder Maschinenteilen geschieht vorwiegend durch Untersuchung des Schmiermittels auf radioaktiven Abrieb. Es werden entweder von Zeit zu Zeit Schmiermittelproben entnommen (diskontinuierliches Verfahren), oder es wird eine mit Zählrohr(en) oder einem Szintillationszähler ausgestattete Meßkammer in den Schmiermittelumlauf eingebaut (kontinuierliches Verfahren).

§*52. Indikatorverfahren mit isotoper Markierung

Durch das Verfahren der isotopen Markierung konnten Vorgänge geklärt werden, die durch keine andere Methode zu ermitteln waren. So wurden auf diesem Wege erstmalig die Gesetzmäßigkeiten der *Selbstdiffusion*, d. h. der Bewegung von Atomen innerhalb des gleichen Elements, untersucht. Radioaktive Markierung verringert auch den für die Ermittlung der Fremddiffusion in festen Stoffen notwendigen Arbeitsaufwand.

Bei der Messung der Diffusionskoeffizienten von Metallen wird auf die polierte Probenoberfläche eine dünne Schicht des radioaktiven Indikators aufgebracht. Nach Glühen der Probe bei $T = \text{const}$ wird die Konzentrationsverteilung des Indikators bestimmt. Das geschieht durch Messung der Aktivität sehr dünner Schichten, die nacheinander von dem Versuchsobjekt abgelöst werden. Die Abtrennung der planparallelen Schichten erfolgt durch Auflösen in Säure, Abschleifen oder Abziehen auf der Werkbank, elektrolytisches Polieren usw. [K 59-2], [S 58-2]. Nach diesen Verfahren können Schichten bis zu 1 μm Dicke abgenommen werden. Die Konzentrationsverteilung des diffundierenden Stoffes kann aber auch an der unbeschädigten

Probe ermittelt werden. In diesem Fall wird aus der Intensitätsabnahme der Strahlung an der markierten Oberfläche auf die Eindringtiefe der radioaktiven Atome geschlossen. Diese Methode setzt allerdings voraus, daß die aufgetragene Substanz leicht absorbierbare Strahlung emittiert.

Selbstdiffusionsmessungen sind nicht nur an Metallen, sondern auch an Gasen, Flüssigkeiten, Salzen, Gläsern und anderen festen Stoffen durchgeführt worden. Bereits 1920 wurden von HEVESY die ersten Untersuchungen an flüssigem Blei veröffentlicht.

Mit Hilfe des Markierungsverfahrens kann auch die lokale Verteilung der einzelnen Komponenten einer *Legierung* bestimmt werden. Zu diesem Zweck setzt man der Schmelze des zu untersuchenden Materials ein Radioisotop des interessierenden Elementes zu. Aus dem erstarrten Metall wird eine planparallele Probe von 20 bis 30 μm Dicke hergestellt, um zu gewährleisten, daß nur die Strahlung aus einem begrenzten Tiefenbereich registriert wird. Bei energiearmen β-Strahlern, deren Reichweite diesen Dickenbereich nicht wesentlich überschreitet (z. B. C^{14}), kann auf die Anfertigung einer dünnen Schicht verzichtet werden. Das vorbereitete Untersuchungsobjekt legt man auf die Emulsionsschicht einer photographischen Platte. Durch die strahlenden Atome wird die Photoschicht an den entsprechenden Stellen geschwärzt. Mit Hilfe eines Mikroskops für metallographische Untersuchungen lassen sich Bilder herstellen (Abb. 48), die auf photometrischem Wege quantitativ ausgewertet werden können. Diese Abdruckmethode wird *Autoradiographie* genannt. Die isotope Markierung kann auch durch Aktivierung mit Neutronen erfolgen.

Die isotope Markierung wurde mehrfach angewandt, um die Verteilung der Elemente in zwei- oder mehrphasigen Systemen zu untersuchen [K 59-2]. So wurde die Verteilung von Schwefel, Phosphor und Calcium zwischen Metall und Schlacke bei der Produktion von Roheisen und Stahl untersucht. Durch Verwendung von radio-

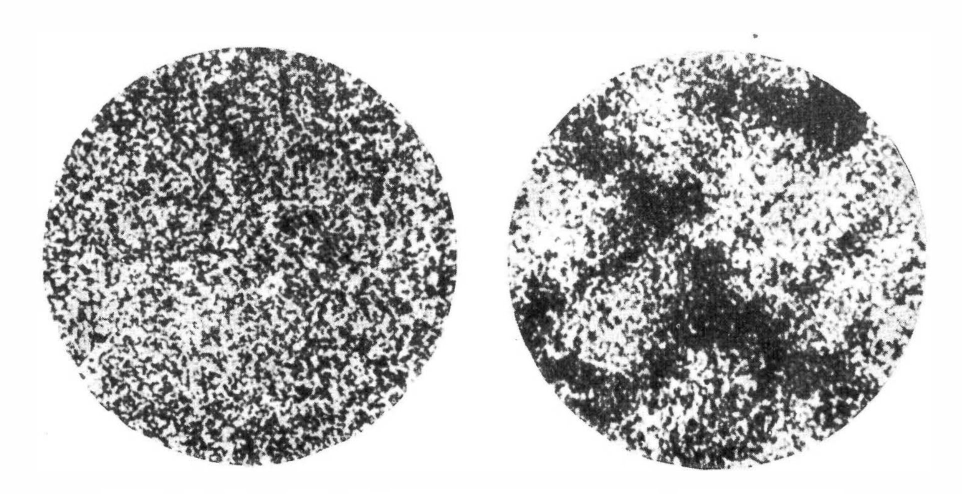


Abb. 48. Autoradiographische Aufnahmen der Verteilung von Wolfram in einer Nickellegierung (400fache Vergrößerung) (a) schnelle Abkühlung der Schmelze, b) langsame Abkühlung

aktivem S^{35} konnte z. B. bewiesen werden, daß in Roheisen eingebrachtes metallisches Magnesium gute Entschwefelungseigenschaften besitzt.

Die Anwendung von radioaktiven Indikatoren hat auch in der Korrosionsforschung große Bedeutung erlangt.

§ 53. Besondere Markierungsverfahren

Die Markierung kann nicht nur durch Zugabe einer radioaktiven Substanz, sondern auch durch Aktivierung in einem Neutronenstrom erfolgen. Auf zwei Anwendungen dieses Verfahrens wurde bereits bei den Erörterungen der Verschleißmessung und der lokalen Komponentenverteilung in Legierungen hingewiesen.

Die am weitesten entwickelte Anwendungsart des Aktivierungsverfahrens ist die *Aktivierungsanalyse* [B 55-2] (s. a. § 61). Bei dieser Analysenmethode stellt die durch Beschuß erzeugte Intensität einer bestimmten Strahlenart ein Maß für die Menge der Atomart dar, die sich in das radioaktive Nuklid umgewandelt hat. Da nun die prozentualen Anteile der stabilen Isotope jedes Elements konstant und bekannt sind, läßt sich die Menge des Elements ermitteln. Die Aktivierung kann nicht nur mit Neutronen, sondern auch mit geladenen Teilchen (Protonen, Deuteronen, α-Teilchen) oder mit γ-Strahlen erfolgen. Es werden allerdings vorwiegend Neutronenquellen benutzt. Die Voraussetzungen für eine Aktivierungsanalyse sind um so günstiger, je größer der Einfangquerschnitt der betreffenden Atomart für diese Strahlung ist. Die Aktivierungsmethode eignet sich in erster Linie für den Nachweis geringer Beimengungen, da sie außerordentlich empfindlich sein kann und in dieser Hinsicht bei einigen Elementen allen anderen Verfahren überlegen ist. In der Literatur wurde über eine ganze Reihe von Anwendungen der Aktivierungsanalyse zur Lösung technischer Probleme berichtet.

Eine Indikatormethode besonderer Art ist das *Emanierverfahren.* Wird die Muttersubstanz eines radioaktiven Gases (meist verwendet man Ra^{226}, Ra^{224} (Th X) oder Th^{228} (Rd Th)) in einen Festkörper eingebaut, dann entweichen ständig radioaktive Atome aus der Oberfläche des markierten Stoffes. Der Bruchteil der Emanationsatome, der die feste Substanz verläßt, wird *Emaniervermögen* (EV) genannt. Das EV hängt sowohl von der Art des radioaktiven Gases als auch von der Stoffstruktur und der Oberflächengröße der markierten Probe ab. Strukturveränderungen der Substanz haben in vielen Fällen erhebliche Änderungen des EV zur Folge. So kann man z. B. während des Erwärmens an sprunghaften Änderungen des EV die Temperaturen erkennen, bei denen im Festkörper Umwandlungen vor sich gehen. Durch EV-Messung läßt sich auch die Größe der Probenoberfläche quantitativ bestimmen.

XIII. Altersbestimmung mit Hilfe der Radioaktivität

Die Altersbestimmung beruht auf der Tatsache, daß jedes Nuklid eine charakteristische *Halbwertszeit* $T_{1/2}$ besitzt. (Die bisher gemessenen Halbwertszeiten sind u. a. in Bd. II und in [K 58-1] zusammengestellt.) Es gibt verschiedene Methoden, die zur Altersbestimmung benutzt werden.

Ist die Anfangsaktivität einer radioaktiven Probe bekannt, so läßt sich aus der zum Zeitpunkt der Messung herrschenden Aktivität der Probe ihr Alter bestimmen. Dieses Verfahren liegt z.B. der in der Archäologie angewendeten *Kohlenstoffmethode* zugrunde.

Ein zweites Verfahren beruht darauf, daß natürliche Radionuklide ständig zerfallen und sich hierdurch der Anteil der stabilen Endprodukte anreichert (*Bleimethode*). Aus dem Verhältnis der Anteile eines radioaktiven Nuklids und seines Zerfallsproduktes läßt sich die Zeit bestimmen, die seit dem Zeitpunkt der Akkumulation verstrichen ist.

Eine dritte Gruppe von Methoden der Altersbestimmung nutzt die Änderung der Isotopenzusammensetzung infolge des radioaktiven Zerfalls aus (z.B. *Bleiisotopenmethode*).

Schließlich sei noch eine vierte Methode erwähnt, bei welcher die Änderungen in dem Medium, das die radioaktiven Elemente enthält, untersucht werden. Einige Methoden sollen hier näher beschrieben werden.

§ 54. Die Kohlenstoff C^{14}-Methode zur Bestimmung des Alters junger Bildungen

Die C^{14}-Methode hat für die *Altersbestimmung archäologischer Funde* besonderes Interesse gewonnen. Der Gedanke der Altersbestimmung mittels Radiokohlenstoff beruht auf dem biologischen Vorgang, daß die Radiokohlenstoff-Assimilierung mit dem Tode aufhört. Der im Körper beim Tod vorhandene Radiokohlenstoff zerfällt dann mit der dem Nuklid eigenen Zeitkonstanten. Wenn man also die spezifische Aktivität einer 5650 Jahre (Halbwertszeit von C^{14}) alten Mumie oder Pflanze mit der spezifischen Aktivität eines lebenden Organismus vergleicht, so wird diese nur halb so groß sein. Der Radiokohlenstoffgehalt eines toten Körpers richtet sich nach dem Alter, d.h. in diesem Falle nach der Zeitdauer seit Eintritt des Todes.

Der radioaktive Kohlenstoff entsteht in 9 bis 12 km Höhe durch Kernreaktionen zwischen dem in der Luft vorhandenen Stickstoff und den durch kosmische Strahlung gebildeten Neutronen:

$${}_7N^{14} + {}_0n^1 \rightarrow {}_6C^{14} + {}_1H^1.$$

Er verbrennt sofort zu Kohlendioxyd, und der Wind sorgt für gleichmäßige Verteilung, so daß alle Pflanzen sich von radioaktiv markiertem Kohlendioxyd ernähren.

Durch pflanzliche Ernährung aller Lebewesen gelangt radioaktiver Kohlenstoff in den tierischen Körper. Da die Radiokohlenstoff-Assimilierung der Pflanzen und Tiere nach dem Tode aufhört, nimmt somit die Aktivität mit der Halbwertszeit des Kohlenstoffes nach dem Tode ab.

Die Messung der Aktivität bzw. spezifischen Aktivität ist nicht so einfach und besonders durch 2 Faktoren erschwert. Einmal ist der Gehalt an radioaktivem Kohlenstoff sehr gering, und zum anderen ist C^{14} ein reiner Betastrahler mit einer sehr weichen Strahlung ($E_{max} = 0{,}156$ MeV). Von LIBBY [L 54-1] wurde 1954 ein Verfahren beschrieben, das kurz geschildert werden soll und das die Schwierigkeiten aufzeigt.

Zunächst muß das zu untersuchende Material in reinen Kohlenstoff umgewandelt werden, da alle Fremdatome durch Absorption die zu messende Strahlung verringern. Die Messung des Kohlenstoffs erfolgte in einem Geiger-Zählrohr, wobei der untersuchte Kohlenstoff die zylindrische Wand bedeckte. Bei einer Kohlenstoffprobe von 400 cm² Oberfläche und 8 g Gewicht wurde hierdurch ein ziemlich hoher Wahrscheinlichkeitsgrad der Registrierung von 5,46% erzielt. Für einen organischen Stoff aus der Jetztzeit mit 15,3 Zerfällen/min · g waren somit $8 \cdot 15{,}3 \cdot 0{,}0546 = 6{,}7$ Impulse/min zu erwarten.

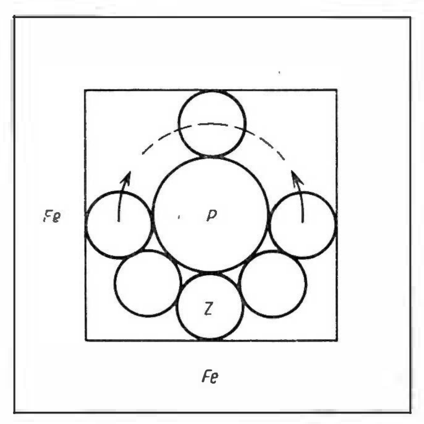


Abb. 49. Schematische Darstellung der Antikoinzidenzzählrohrmeßanordnung zur C^{14}-Altersbestimmung nach LIBBY (Probezählrohr *P* mit Ring von Zählrohren *Z* in Antikoinzidenzschaltung)

Da das von LIBBY verwendete Zählrohr einen Nulleffekt von 500 bis 600 Impulse pro min zeigte, war es auf einfachem Wege nicht möglich, die Impulszahl von 6,7 min herauszumessen.

Durch mehrere Zentimeter dicke Eisenpanzerung konnte der Nulleffekt von 600 auf 100 Impulse pro min herabgedrückt werden. Die restlichen 100 Impulse pro min waren in der Hauptsache energiereichen kosmischen Strahlenteilchen zuzuschreiben. Diese konnten durch eine geeignete Antikoinzidenzanordnung, wie sie die Abb. 49 schematisch andeutet, bis auf 5 Impulse pro min gesenkt werden. So erhielt man einen Nulleffekt, dessen Höhe wenigstens mit der zu erwartenden Impulsrate der C^{14}-Strahlung vergleichbar war.

In den letzten Jahren sind mehrere Arbeiten über Altersbestimmungen nach der C^{14}-Methode erschienen. Einige davon befassen sich speziell mit der Verbesserung der Methode [S 57-1], [D 58-2] durch quantitative Anreicherung von C^{14} in der Meßprobe.

§ 55. Die Bleimethode und die Heliummethode zur Altersbestimmung von radioaktiven Mineralien[1])

Das in der Natur vorkommende Blei hat vier stabile Isotope, Pb^{204}, Pb^{206}, Pb^{207} und Pb^{208}. Hiervon ist Pb^{204} das einzige Pb-Isotop, das nicht Endprodukt einer radioaktiven Zerfallsreihe ist. Die Häufigkeiten der Bleiisotope sind sehr von der geologischen Entstehung des untersuchten Minerals abhängig.

In Tabelle 14 sind die zur Altersbestimmung interessierenden Daten der drei stabilen Isotope Pb^{206}, Pb^{207} und Pb^{208} zusammengestellt.

[1]) Vgl. hierzu die ausführlichen Darstellungen in Abschnitt G.

Tabelle 14. Die stabilen Bleiisotope Pb^{206}, Pb^{207}, Pb^{208}

Isotop	Ausgangs-Element	Halbwertszeit $T_{1/2}$	Anzahl der beim Zerfall entstehenden He-Atome
$_{82}Pb^{206}$	$_{92}U^{238}$	$4{,}498 \cdot 10^{9}$ a	8
$_{82}Pb^{207}$	$_{92}U^{235}$	$7{,}07 \cdot 10^{8}$ a	7
$_{82}Pb^{208}$	$_{90}Th^{232}$	$1{,}389 \cdot 10^{10}$ a	6

Enthält das zu untersuchende Mineral z.B. nur *Thorium*, keine Uranisotope und kein Blei nichtradiogener Herkunft, so kann die Altersbestimmung nach Ermittlung des derzeitigen Mengenverhältnisses von Pb^{208}: Th^{232} mit Hilfe der leicht abzuleitenden Beziehung (s. [B 59-1])

$$e^{\lambda_{232} t} - 1 = \frac{208}{232} \cdot \frac{Pb^{208}}{Th^{232}}$$

erfolgen, wobei t die Zeit des Zerfalls des Ausgangsnuklids und identisch mit dem zu bestimmenden Alter des Minerals ist; λ_{232} bedeutet die Zerfallskonstante von Th^{232}, und die Pb- bzw. Th-Mengen sind in Gewichtseinheiten einzusetzen.

Schwieriger ist schon die Berechnung des Alters von uranhaltigen Mineralien, da diese aus zwei mit verschiedenen Geschwindigkeiten zerfallenden Isotopen U^{235} und U^{238} bestehen.

Handelt es sich um Mineralien, die außerdem noch Th^{232} enthalten, so muß der gesamten Bleimenge, die während der Zeit t entstanden ist, Rechnung getragen werden:

$$Pb = \frac{U^{238}}{1{,}155}(e^{\lambda_{238} t} - 1) + \frac{U^{235}}{1{,}135}(e^{\lambda_{235} t} - 1) + \frac{Th^{232}}{1{,}115}(e^{\lambda_{232} t} - 1).$$

Die Ermittlung des Alters von uranhaltigen bzw. uran- und thoriumhaltigen Mineralien erfolgt am besten mit Hilfe von graphischen Verfahren.

Die Altersbestimmung von radioaktiven Mineralien nach der *Heliummethode* erfolgt nach dem gleichen Prinzip. In Tabelle 14 ist die beim Zerfall jedes Ausgangselementes entstehende Anzahl von Heliumatomen eingetragen.

Die Anzahl der insgesamt gebildeten Heliumatome richtet sich nach dem Alter t des Minerals und kann für uran- und thoriumhaltige Mineralien berechnet werden nach der Gleichung

$$He^{4} = U^{238} \cdot 8(e^{\lambda_{238} t} - 1) + U^{235} \cdot 7(e^{\lambda_{235} t} - 1) + Th^{232} \cdot 6(e^{\lambda_{232} t} - 1).$$

Auch hier werden graphische Verfahren angewendet, um die Zeit t, also das Alter des Minerals, zu ermitteln. Diese Methode setzt jedoch voraus, daß die während der Zeitdauer t entstandenen Heliumatome vom Mineral festgehalten werden. Ist dies der Fall, so kann die vorgeschlagene *α-Helium-Methode* zur Bestimmung des Alters von Gesteinen angewendet werden. Die Menge des angesammelten Heliums in cm^3/g sowie die totale α-Aktivität pro mg und Stunde sind zu bestimmen.

Das Alter des Gesteins kann dann berechnet werden nach der Formel

$$T_{(\text{Mill. Jahre})} = \frac{A \cdot \text{He}\,[\text{cm}^3/\text{g}]}{\frac{\alpha}{[\text{mg} \cdot \text{h}]}}$$

mit $A = 0{,}0308 \cdot 10^{-5}$.

LITERATUR

[B 55-1] Н. А. Богданов, В. Л. Рейтблат..., Отражение Бета-Излучения и анализ металлов. Припенение Радиоактивных Изотонов В Металлургии, Москва 1955, 283

[B 55-2] Broda, E., und T. Schönfeld, Radiochemische Methoden der Mikrochemie, in: Handbuch der mikrochemischen Methoden, Bd. II, Wien 1955

[B 56-1] Brooks, H., Nuclear Radiation Effects in Solids, Ann. Rev. Nuclear Sci. **6** (1956), pp. 215

[B 59-1] Baranow, W. J., Radiometrie; aus dem Russ.: Leipzig 1959, S. 133ff.

[B 60-1] Briggs, H. D., und J. F. Coultry, Verschleißbestimmung eines Getriebes durch nachträgliche Aktivierung der Verschleißpartikel im Öl, Kerntechnik **2** (1960), H. 3, S. 104

[C 54-1] Charlesby, A., How Radiation Affects Long-Chain Polymers, Nucleonics **12** (1954), Nr. 6, pp. 18

[C 60-1] Clayton, C. G., Precise Tracer Measurements of Liquid and Gas Flows, Nucleonics **18** (1960), No. 7, pp. 96

[D 53-1] Dienes, G. J., Radiation Effects in Solids, Ann. Rev. Nuclear Sci. **2** (1953), pp. 187

[D 57-1] Dienes, G. J., and G. H. Vineyard, Radiation Effects in Solids, New York 1957

[D 58-1] Djatschenko, P. J., u.a., Verschleißuntersuchungen mit Hilfe radioaktiver Isotope; aus dem Russ.: Berlin 1958

[D 58-2] de Vries, A. E., und A. Harnig, Eine Verbesserung der Altersbestimmung nach der C^{14}-Methode, Proc. Second U. N. Int. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy **2** (1958), S. 249

[E 58-1] Erwall, L. G., and K. L. Ljunggren, Recent Uses of Radioisotopes in Technological Research and Control in Sweden, Proceedings Second UN Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Genf 1958, Vol. 19, pp. 3

[E 60-1] Emeljanow, V. A., und V. E. Nesterow, Nachweis langsamer Neutronen durch Cadmium-Einfang-γ-Strahlung bei der Messung der Bodenfeuchtigkeit nach der Neutronenmethode, Kernenergie **3** (1960), S. 198

[F 60-1] Frank, M., und L. Herforth, Zur β- und γ-Strahldosimetrie durch Ultraschallausleuchtung von bestrahlten Kristallphosphoren, Monatsberichte der DAW, **2** (1960), S. 259

[F 62-1] Frank, M., und L. Herforth, Zur Thermolumineszenzdosimetrie mit CaS_2: Mn, Kernenergie 5 (1962), S. 173

[G 55-1] Grozin, B. D., The Use of Radioaktive Isotopes in the Study of Wear of Machine Parts, Proceedings Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Genf 1955, Vol. 15, pp. 160

[G 60-1] Gerke, P., Der Einsatz von Strahlungsmeßgeräten in der Erdölindustrie, Atompraxis **6** (1960), H. 10/11, S. 380

[G 60-2] Geisthardt, A., H. Löffler und K. Uhlig, Untersuchung eines Spinnbadkreislaufs mit Hilfe radioaktiver Isotope, Chem. Techn. **12** (1960), S. 325

[J 58-1] Januschkowski, W. A., Erfahrungen bei der industriellen Anwendung von Isotopen zur Markierung von Walzgut aus Stahl, Tagg. Akad. Wiss. UdSSR (Atomenergie), Bd. Technik; aus dem Russ.: Berlin 1958, S. 170

[K 57-1] KARPOW, W. L., Die Wirkung der Kernstrahlung auf Hochpolymere, Atomenergie, Teil IV (Chemie), Berlin 1957, S. 1

[K 58-1] KUNZ, W., und J. SCHINTLMEISTER, Tabellen der Atomkerne, Berlin 1958

[K 59-1] KÜHN, W., Feuchtigkeitsbestimmung durch Streuung schneller Neutronen, Atompraxis 5 (1959), H. 4/5, S. 133

[K 59-2] KULIKOW, J. S., und J. A. POPOW, Radioaktive Isotope in der Metallurgie; deutsch: Berlin 1959

[K 62-1] KOCH, S., und W. LIEBIG, Bestimmung des Aschegehalts von Braunkohle mittels γ-Rückstreuung. Isotopentechnik 2 (1962), S. 353

[L 52-1] LINDNER, E. G., and S. M. CHRISTIAN, The Use of Radioactive Material for the Generation of High Voltage, J. Appl. Phys. 23 (1952), pp. 1213

[L 54-1] LIBBY, W. F., Altersbestimmung mit radioaktivem Kohlenstoff, Endeavour, XIII, Nr. 49 (1954) S. 5

[L 55-1] LINTNER, K., und E. SCHMID, Bedeutung von Korpuskularbestrahlung für die Eigenschaften von Festkörpern, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. 28 (1955), S. 302

[M 13-1] MOSELEY, H. G. J., The Attainment of High Potentials by the Use of Radium, Proc. Roy. Soc. (London) A 88 (1913), pp. 471

[M 50-1] MÖNCH, G. H., Hochvakuumtechnik, Pößneck 1950

[M 59-1] MONTENS, A., Die Verwendung von radioaktiven Isotopen in der Hydrologie und Hydraulik, Atompraxis 5 (1959), S. 91 und S. 182

[N 58-1] NADEJINSKAJA, J. P., Untersuchung des Verschleißes von Schneidwerkzeugen mit Hilfe von radioaktiven Isotopen, Tagg. Akad. Wiss. UdSSR (Atomenergie), Bd. Technik; aus dem Russ.: Berlin 1958, S. 119

[O 58-1] OSSIPOW, A. I., u.a., Untersuchung der Durchmischungsprozesse bei SM-Öfen mittels radioaktiver Isotope, Tagg. Akad. Wiss. UdSSR (Atomenergie), Bd. Technik; aus dem Russ.: Berlin 1958, S. 23

[P 54-1] PFANN, W. G., and VAN ROOSBROECK, W., Radioactive and Photoelectric p-n-Junction Power Sources, J. Appl. Phys. 25, (1954), pp. 1422

[P 54-2] Durch Elektronenbombardement modifiziertes Polyäthylen, Chemiker-Ztg. 78 (1954), S. 657

[P 55-1] PUTMANN, J. L., et al., Tube wall thickness gauge with selection of backscattered γ-radiations, J. Sci. Instr. 32 (1955), pp. 394

[R 41-1] RIEHL, N., Physik und technische Anwendungen der Lumineszenz, Berlin 1941

[S 49-1] SEITZ, F., On the Disordering of Solids by Action of Fast Massive Particles, Disc. Faraday Soc. 5 (1949), p. 271

[S 51-1] SLATER, J. C., The Effects of Radiation on Materials, J. Appl. Phys. 22 (1951), pp. 237

[S 51-2] SCOTT, D. B., Detection of Scrapers in Pipe Lines, Nucleonics 9 (1951), No. 3, pp. 68

[S 57-1] SUNTHEIMER, H., Quantitative Anreicherung des C^{14}-Isotops zur Verbesserung der Methode für Altersbestimmungen, Dissertation, München 1957

[S 58-1] SAGEL, K., Veränderung der Metalleigenschaften durch Bestrahlung mit Korpuskeln und Photonen, Metall 12 (1958), S. 353

[S 58-2] SHUCHOWIZKI, A. A., Methoden zur Untersuchung der Diffusion mit Hilfe von radioaktiven Isotopen, Tagg. Akad. Wiss. UdSSR (Atomenergie), Bd. Technik; aus dem Russ.: Berlin 1958, S. 85

[S 59-1] SCHIEBOLD, E., und E. BECKER, Bildgüte und Fehlererkennbarkeit bei Filmaufnahmen mittels Röntgen- und γ-Strahlen, Wiss. Zeitschr. Hochsch. f. Schwermaschinenbau Magdeburg III (1959), H. 2, S. 117

[S 60-1] Schiebold, E., u.a., Zur Anwendung des Agfa-Texo-F-Filmes in der zerstörungsfreien Werkstoffprüfung mit γ-Strahlen, Isotopentechnik 1 (1960), H. 1, S. 2

[S 62-1] Schuricht, V., Feuchtemessung mit Cd-Sonden, Isotopentechnik 2 (1962), H. 4, S. 101

[W 60-1] Wendt, I., Anwendungen von Radioisotopen in der praktischen Geologie, Kerntechnik 2 (1960), H. 1, S. 1

WEITERE SPEZIELLE LITERATUR

findet man u. a. in den folgenden Zeitschriften sowie in den angegebenen Protokollen und Berichten von Tagungen

Intern. J. of Appl. Radiation and Isotopes
ASTM Special Techn. Publ.
Атомная энергия,
Atompraxis, Karlsruhe
Isotopentechnik, Leipzig
J. Nuclear Energy
Kernenergie, Berlin
Kerntechnik
Nucleonics
Proceedings of the Intern. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy 1955
Proceedings of the Second UN Intern. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy 1958
Radioisotope Conference 1954
Tagung d. Akad. d. Wiss. d. UdSSR (Atomenergie), deutsch: Berlin 1958
Conf. on the Use of Radioisotopes in the Physical Sciences and Industry 1960

WEITERFÜHRENDE LITERATUR

Broda, E., und Th. Schönfeld, Die technischen Anwendungen der Radioaktivität, Bd. I, Leipzig 1962

Djatschenko, P. J. u. a., Verschleißuntersuchungen mit Hilfe radioaktiver Isotope; aus dem Russ.: Berlin 1958

Hart, H., Radioaktive Isotope in der Betriebsmeßtechnik, Berlin 1962

Hartmann, W., und F. Bernhard, Fotovervielfacher und ihre Anwendung in der Kernphysik, Berlin 1957

Kment, V., und A. Kuhn, Technik des Messens radioaktiver Strahlung, Leipzig 1960

Kulikow, I. S., und I. A. Popow, Radioaktive Isotope in der Metallurgie, Berlin 1959

Rumjanzew, S. W., und J. A. Grigorowitsch, Prüfung metallischer Werkstoffe mit γ-Strahlen; aus dem Russ.: Berlin 1957

Whitehouse, W. J., and J. L. Putmann, Radioactive Isotope, Oxford 1953

F. DIE ANWENDUNG VON RADIOAKTIVEN NUKLIDEN IN DER CHEMIE

XIV. Allgemeines

Die Anwendung von radioaktiven Nukliden vereinfacht in vielen Fällen die Durchführung chemischer Untersuchungen, oder sie bietet sogar die einzige Möglichkeit, die betreffenden Probleme zu lösen.

In der *chemischen Analytik* gibt es in neuerer Zeit neben den konventionellen Analysenverfahren Methoden, wie die *Indikatoranalyse*, die *Analyse mit radioaktiv markierten Reagenzien*, die *Isotopenverdünnungsanalyse* und die *Aktivierungsanalyse*, bei denen die quantitative Bestimmung chemischer Verbindungen durch Strahlungsmessungen erfolgt.[1]) Die Radionuklide können auch zur Überprüfung und Verbesserung bekannter Analysenmethoden eingesetzt werden.

In der *chemischen Kinetik* und der *Strukturlehre* bietet die Anwendung der *Indikatormethode*, die Anwendung der *Methode des Isotopenaustausches* und der *Methode der Bestimmung des kinetischen Isotopieeffektes* neue Möglichkeiten zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen, zur Konstitutionsaufklärung chemischer Verbindungen und zur Untersuchung von Elektronenübergängen in Redoxsystemen.

Für die Ausführung dieser Untersuchungen und Analysen werden radioaktiv markierte Verbindungen benötigt. Die Herstellung dieser Verbindungen erfolgt durch Methoden, die eine gefahrlose Handhabung von Radionukliden ermöglichen.

§ 56. Über das Arbeiten mit radioaktiven Nukliden im chemischen Laboratorium

Der Umgang mit radioaktiven Stoffen erfordert besondere Vorsichtsmaßnahmen. Der Chemiker wird in der Regel mit *offenen radioaktiven Präparaten* arbeiten. Offene radioaktive Präparate enthalten aktive Substanzen und werden ohne besonderen Verschluß verwendet. Beim Arbeiten mit diesen Präparaten sind folgende drei Gefahrenmomente besonders zu beachten:

1. die Gefährdung des Laboratoriumspersonals durch radioaktive Strahlen, die *von außen* in den Körper eindringen,

---

[1]) Während der Drucklegung arbeitete H. GLUBRECHT ein neues, auf Strahlungsmessungen beruhendes Analysenverfahren aus. Er bezeichnete es als Indikator-Aktivierungsmethode [G61-1].

2. die Gefährdung des Laboratoriumspersonals durch radioaktive Strahlen, die von Stoffen ausgesendet werden, die durch Unachtsamkeit oder Unglücksfall *inkorporiert* wurden und

3. die Gefahr der *Verseuchung* der Arbeitskleidung, der Laboratoriumseinrichtung und der Meßgeräte durch Verschleppung radioaktiven Materials.

Die *äußere Strahleneinwirkung* auf das Personal ist leicht kontrollierbar. Sie kann durch eine entsprechende Abschirmung und durch Benutzung langstieliger Greifwerkzeuge auf die international festgelegte, höchstzulässige Strahlungsdosis (s. Kap. XXI) herabgesetzt werden.

Für den menschlichen Organismus ist die *Inkorporation radioaktiver Stoffe* gefahrvoller als die leicht abzuschätzende äußere Strahleneinwirkung, da inkorporierte radioaktive Stoffe nur schwierig oder gar nicht festzustellen sind. Um Inkorporationen zu vermeiden, sind in radiochemischen Laboratorien Manipulationen mit dem Mund und der Nase verboten. Sämtliche Arbeiten sind in gut ventilierten Abzügen durchzuführen, Arbeiten mit gasförmigen oder leichtflüchtigen Stoffen in besonderen abgeschlossenen Arbeitsboxen, die nur von außen bedient werden können. In jedem Falle sollen Gummihandschuhe getragen werden.

Ein erfolgreiches Arbeiten mit radioaktiven Stoffen ist nur gewährleistet, wenn eine *unkontrollierte Ausbreitung* derselben vermieden wird. Im Laboratorium wird eine besonders gekennzeichnete Arbeitsschutzkleidung getragen. Beim Verlassen der Laboratorien sind Hände und Füße mit entsprechenden Meßgeräten auf Verseuchung zu prüfen. Jede Arbeit wird auf einer leicht auswechselbaren Schale aus Kunststoff oder V4A-Stahl durchgeführt und nach der Arbeit der Arbeitsplatz auf Verseuchung kontrolliert. Um bei eingetretener Verseuchung die Aktivität leicht entfernen zu können, ist es vorteilhaft, die Abzüge und Laboratoriumstische mit einem abziehbaren Lack zu streichen. Alle Gefäße, die für radioaktive Arbeiten gebraucht werden, sind zu kennzeichnen und getrennt von ungebrauchten aufzubewahren. Da bei allen chemischen Arbeiten, wie Destillieren, Extrahieren, Fällen, Filtrieren, Abfüllen radioaktiver Substanzen, durch Unachtsamkeit Verseuchungen eintreten können, sind die obengenannten Vorsichtsmaßregeln, die gesetzlich festgelegt sind, unbedingt einzuhalten.

Radioaktive Rückstände und Abfälle dürfen niemals in den Ausguß gegossen werden; man sammelt sie in besonderen Gefäßen.

§ 57. Die Herstellung radioaktiv markierter Verbindungen

Die Radionuklide kommen in der Regel in der Form ihrer Ionen oder in der Form einfacher organischer Verbindungen in den Handel. Aus den Ionen oder einfachen organischen Verbindungen werden die für die chemischen Untersuchungen erforderlichen radioaktiv markierten Verbindungen hergestellt.

Die zur Markierung einer Verbindung einzusetzende *Aktivität* hängt von der analytischen Erfassungsgrenze des entsprechenden Radionuklids und von der während

der Untersuchung zur Messung anfallenden Menge der markierten Verbindung ab. Die Erfassungsgrenze eines Radionuklids wird durch seine Halbwertszeit, die spezifische Aktivität des analytisch zu bestimmenden Materials, welches das Radionuklid enthält und durch die für das Nuklid charakteristische Zählausbeute und den Nulleffekt der Meßanordnung bestimmt. Mit einem Glockenzählrohr sind z.B. $3 \cdot 10^{-16}$ g P^{32}, aber nur $2 \cdot 10^{-9}$ g C^{14} nachweisbar. Die zur Messung der Aktivität anfallende Menge einer Verbindung ist in vielen Fällen sehr klein; andererseits ist aber zu berücksichtigen, daß für ein Meßpräparat nicht mehr als 150 mg einer festen, aktiven Substanz auf einmal eingesetzt werden können, auch wenn eine größere Menge davon zur Verfügung steht. Kann die anfallende Substanzmenge nicht vorausgesagt werden, so setzt man besser eine *höhere* Aktivität ein; eine hohe spezifische Aktivität kann später leicht durch Verdünnen mit inaktivem Material herabgesetzt werden.

Gibt es von einem Element mehrere radioaktive Isotope, so wählt man dasjenige, das eine Halbwertszeit von Tagen bis mehreren Jahren besitzt. Da die Synthese und die chemischen Untersuchungen oft längere Zeit beanspruchen, sind sehr kurzlebige Nuklide wenig geeignet. Bei langlebigen Nukliden besteht wiederum die Gefahr, daß durch Unachtsamkeit oder Unfall lang anhaltende radioaktive Verseuchungen der Arbeits- und Meßgeräte auftreten können. Wegen ihrer leichteren Handhabung zieht man in vielen Fällen die β- den γ-Strahlern vor.

Die Markierungssynthesen können nicht nach der in der Chemie üblichen präparativen Arbeitsmethodik durchgeführt werden, denn einmal sind die obengenannten Vorsichtsmaßregeln für das Arbeiten mit Radionukliden zu beachten, zum anderen wird bei den Markierungssynthesen ein besonderer Wert auf die Erzielung hoher Ausbeuten in bezug auf das eingesetzte Radionuklid gelegt.

Die präparativen Methoden der Radiochemie sind die radiochemische Mikrosynthese, die radiochemische Biosynthese, die Herstellung markierter Verbindungen mit Hilfe der Methode des Isotopenaustausches, die radiochemische Rückstoßsynthese und die direkte Aktivierung inaktiver Verbindungen.

Die *radiochemischen Mikrosynthesen* werden eingehend in [W 55-1], [C 49-1], [M58-1] behandelt. Jede Synthese wird vorher mit inaktivem Material erprobt, um Erfahrungen zu sammeln und um eventuell durch Änderung der Reaktionsbedingungen die Ausbeute zu erhöhen. Die relativ großen Ausbeuteverluste, die beim Arbeiten mit sehr kleinen Stoffmengen durch das Anhaften an den Gefäßwandungen auftreten, werden durch isotope Verdünnung herabgesetzt. Läßt sich das Endprodukt leicht reinigen, so erhält man oft eine höhere Ausbeute, wenn man auf die Isolierung von Zwischenprodukten verzichtet. Ist ohne große Komplizierung des Verfahrens eine Ausbeuteerhöhung unmöglich, wird man versuchen, kostbares nicht umgesetztes radioaktives Material mit möglichst geringer isotoper Verdünnung zurückzugewinnen.

Die radiochemischen Mikrosynthesen werden bei Anwesenheit von Gasen und leichtflüchtigen Stoffen in geschlossenen Apparaturen durchgeführt, um eine Verschleppung radioaktiven Materials zu verhindern. Dies trifft vor allem für die Synthese C^{14}-markierter Verbindungen zu, bei denen in der 1. Reaktionsstufe $C^{14}O_2$

aus $BaC^{14}O_3$ entwickelt wird, wie z.B. beim Umsatz einer Grignard-Lösung mit $C^{14}O_2$ zur Herstellung einer markierten organischen Säure:

$$RMgJ + C^{14}O_2 \rightarrow RC^{14}OOMgJ.$$

Diese Reaktionen werden in der auf Abb. 50 gezeigten Apparatur durchgeführt. Nach dem Beschicken des Kohlendioxydentwicklers mit H_2SO_4 und $BaC^{14}O_3$ wird die Apparatur auf 10^{-4} Torr evakuiert, der Hahn *F* geschlossen und durch den

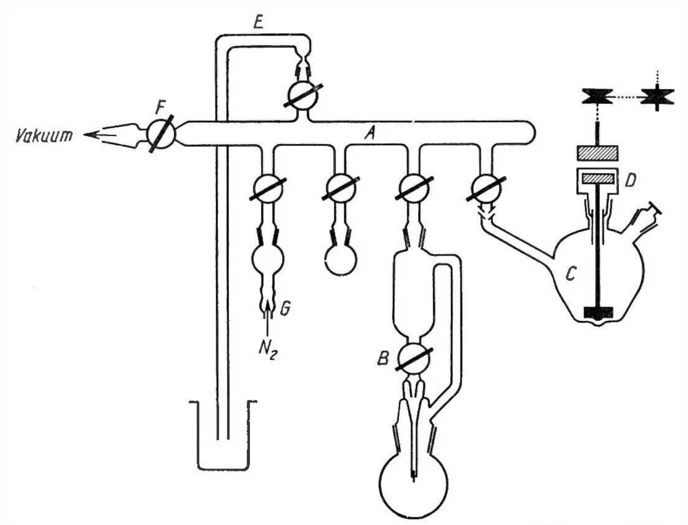


Abb. 50. Apparatur für den Umsatz einer Gringard-Lösung mit $C^{14}O_2$ aus $BaC^{14}O_3$
(*A* Abzweigungsrohr, *B* CO_2-Entwickler, *C* Reaktionskolben,
D Magnetrührer, *E* Manometer, *F* Hahn zur Vakuumpumpe, *G* Hahn zur Stickstoffleitung)

Hahn *G* gereinigter Stickstoff eingeleitet. Unter Stickstoffatmosphäre wird die Grignard-Lösung in den Reaktionskolben gefüllt, der Hahn *G* wieder geschlossen und die Lösung mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Man evakuiert erneut auf 10^{-4} Torr, erwärmt anschließend die Grignard-Lösung auf -15 °C, stellt das magnetische Rührwerk an und beginnt mit der $C^{14}O_2$-Entwicklung. Gegen Ende der $C^{14}O_2$-Entwicklung wird der Kolben des Entwicklers erhitzt, um alles CO_2 auszutreiben. Das das Volumen der Apparatur ausfüllende CO_2 wird durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff in die Reaktionslösung kondensiert, die Reaktionslösung anschließend wieder auf -15 °C erwärmt, noch etwa 15 min nachgerührt und unter Stickstoffatmosphäre weiterverarbeitet. Nach diesem Verfahren läßt sich z.B. [1 — C^{14}]-Essigsäure aus Methylmagnesiumjodid und $C^{14}O_2$ mit 90%iger Ausbeute herstellen.

Stoffwechselprodukte von Mikroorganismen oder Naturstoffe, die durch fermentative Einwirkungen erzeugt werden, lassen sich mit Hilfe der Methode der *radiochemischen Biosynthese* markieren. Zieht man z.B. Aspergillus-niger-Kulturen in einer $C^{14}O_2$-haltigen Atmosphäre, so ist deren Stoffwechselprodukt, die Zitronensäure, C^{14}-markiert. S^{35}-markierte, in der Natur vorkommende schwefelhaltige

Aminosäuren lassen sich ebenfalls biochemisch herstellen, indem dem Nährmedium radioaktiver Schwefel in Form von Sulfat zugesetzt wird.

Ein weiteres Verfahren zur Markierung von Verbindungen mit Radionukliden stellt die *Isotopenaustauschmethode* dar, deren Mechanismus in § 63 näher beschrieben wird. Nach dieser Methode wird die zu markierende inaktive Verbindung A mit einer radionuklidhaltigen Verbindung B, in der die Radionuklide mit den inaktiven isotopen Atomen der Verbindung A zum Austausch befähigt sind, mit oder ohne Katalysator zusammengeschmolzen oder in einem Lösungsmittel gelöst. In der Schmelze oder der Lösung findet der Austausch der inaktiven mit den aktiven Atomen statt. Anschließend, am besten nach Erreichung des Austauschgleichgewichtes, wird die nunmehr radioaktiv markierte Verbindung A aus dem Reaktionsgemisch isoliert. Zahlreiche S^{35}-markierte organische Schwefelverbindungen kann man zum Beispiel durch Austausch des Schwefels dieser Verbindungen mit elementarem S^{35} oder mit H_2S^{35} herstellen [M 57-1], [G 57-1], tritiummarkierte Verbindungen durch katalytischen Austausch des Wasserstoffs mit tritiumhaltigem Wasser oder durch ungezielten Austausch mit Tritiumgas. Beim letzteren Verfahren trennt man die entstehenden, verschieden markierten Verbindungen papier- oder gaschromatographisch.

Bei der *Methode der radiochemischen Rückstoßsynthese* läßt man Kernreaktionen in Gegenwart der zu markierenden Verbindung ablaufen. Durch die Emission radioaktiver Strahlung erhält der Folgekern eine hohe Rückstoßenergie, die in vielen Fällen ausreicht, chemische Bindungen in den gleichzeitig anwesenden Molekülen, die markiert werden sollen, zu zerstören und mit ihnen zu reagieren *(Szilard-Chalmers-Effekt)*. Dabei dürfen die zu markierenden Moleküle selbst nicht durch die die Kernreaktion auslösende oder begleitende Strahlung zerstört werden. Die markierte Verbindung wird anschließend chemisch abgetrennt. Bei der Bestrahlung eines Gemisches von CCl_4 und CS_2 mit Neutronen erscheint der größte Teil des durch die Kernreaktion $Cl^{35}(n, p)S^{35}$ entstehenden Schwefels im CS_2 [E 48-1]. Zur C^{14}-Markierung kann die Kernreaktion $N^{14}(n, p)C^{14}$ benutzt werden. Die Tritiummarkierung erfolgt durch die Reaktion $Li^6(n, \alpha)T$; der zu markierenden Verbindung werden Lithiumsalze zugemischt. Auch die bei Umwandlung von Kernisomeren frei werdende Energie kann zu Rückstoßmarkierungen ausgenutzt werden.

Das *Verfahren der unmittelbaren Aktivierung* von organischen Verbindungen wird nur selten angewendet, da der Szilard-Chalmers-Effekt in vielen Fällen einen Austritt der aktivierten Atome aus dem Molekülverband bewirkt.

Welche der hier beschriebenen Methoden für die Markierung einer Verbindung in Frage kommt, hängt von den zur Verfügung stehenden experimentellen Mitteln und der gewünschten Markierung ab.

Die markierten Verbindungen müssen auf *radioaktive* und *radiochemische Reinheit* geprüft werden. Eine Substanz ist radioaktiv rein, wenn sie keine strahlenden Fremdatome, und radiochemisch rein, wenn sie das entsprechende Radionuklid nur in der gewünschten chemischen Form enthält. Radioaktive und radiochemische Verunreinigungen können die Meßergebnisse stark verfälschen, wenn sie nicht entfernt oder bei der Aktivitätsmessung berücksichtigt werden.

Es ist empfehlenswert, die vom Hersteller gelieferten Radionuklide vor der Synthese auf radioaktive Reinheit zu prüfen. Die Prüfung erfolgt durch Aufnahme von Absorptions- und Zerfallskurven. Um ein Einschleppen von radioaktiven Verunreinigungen zu vermeiden, werden bei der Synthese nur Arbeitsgeräte verwendet, mit denen bisher keine anderen Radionuklide verarbeitet worden sind.

Bei der Prüfung auf radiochemische Reinheit wird die markierte Verbindung oder ein Derivat derselben z.B. wiederholt destilliert oder umkristallisiert, um Verunreinigungen abzutrennen. Nach jeder Destillation oder Umkristallisation wird die spezifische Aktivität der Substanz bestimmt. Die Substanz ist radiochemisch rein, wenn bei den Reinigungsoperationen ihre spezifische Aktivität konstant bleibt.

XV. Die Anwendung von radioaktiven Nukliden in der chemischen Analytik

Die Indikatoranalyse, die Analyse mit radioaktiven Reagenzien, die Isotopenverdünnungsanalyse und die Aktivierungsanalyse sind die Analysenmethoden, bei denen die quantitativen Bestimmungen der Komponenten durch Aktivitätsmessungen erfolgen (s. Fußnote 1 auf S. 196). Mit Einführung der Messung der Strahlung radioaktiver Nuklide anstelle der in der Analytik üblichen gravimetrischen, volumetrischen, kolorimetrischen, polarographischen oder konduktometrischen Bestimmungsmethoden wird in vielen Fällen die Erfassungsgrenze einer Substanz um Größenordnungen herabgesetzt.

§ 58. Die Indikatoranalyse

Hevesy und Paneth entdeckten die Methode der Indikatoranalyse, als sie die Löslichkeit schwerlöslicher Verbindungen mit Hilfe von Radionukliden bestimmten [H 13-1]. Diese Analysenmethode wird deshalb auch als *Hevesy-Paneth-Analyse* bezeichnet.

Die Indikatoranalyse beruht darauf, daß bei radioaktiv markierten Stoffen mit einer homogenen Isotopenverteilung unter vergleichbaren Meßbedingungen Proportionalität zwischen der Aktivität und der Menge der Substanz besteht. Bei einer *Löslichkeitsbestimmung* einer schwerlöslichen Verbindung stellt man z.B. eine gesättigte Lösung der radioaktiv markierten Verbindung bekannter spezifischer Aktivität S her, dampft v ml dieser Lösung ein und bestimmt die absolute Aktivität N des Eindampfrückstandes. Die Löslichkeit x der Verbindung beträgt dann

$$x = \frac{N}{v \cdot S}. \tag{58.1}$$

Die Ermittlung der absoluten Aktivität der Meßproben ist nicht unbedingt notwendig; man kann die Analyse auch mit Hilfe relativer Aktivitätsmessungen durchführen.

Bei der zweiten Methode zur Löslichkeitsbestimmung wird die schwerlösliche Verbindung unmittelbar in dem Lösungsmittel gebildet, in dem seine Löslichkeit bestimmt werden soll [N 50-1].

Die in einer Lösung vorhandenen a mMol Ionen A, die radioaktiv markiert sind, werden mit einer äquimolaren Menge eines Fällungsmittels, das die Ionen B enthält, gefällt. Ein der Löslichkeit x mMol/ml der Verbindung AB entsprechender Teil bleibt in Lösung. Der Niederschlag wird filtriert und der Lösung a mMol inaktive Ionen A als Träger zugesetzt. Durch erneutes Fällen scheidet man die bei der 1. Fällung in Lösung gebliebene Restaktivität ab. Aus dem Verhältnis β der Aktivitäten der beiden Niederschläge, der zugesetzten Trägermenge a und den Volumen v_1 und v in ml, aus denen gefällt wurde, kann die Löslichkeit x der Verbindung AB berechnet werden. Fällt man beide Niederschläge aus dem gleichen Volumen v, so erfolgt die Berechnung der Löslichkeit nach der vereinfachten Gleichung

$$x = \frac{a\sqrt{\beta^2 - \beta + 4}}{2v}. \tag{58.2}$$

Für die *quantitative Bestimmung komplizierter organischer Verbindungen* bietet die Indikatoranalyse außer der Möglichkeit, daß man mit ihrer Hilfe sehr kleine Stoffmengen bestimmen kann, den Vorteil, daß die Aktivitätsmessungen nicht nur an der zu bestimmenden Verbindung selbst, sondern auch an deren Verbrennungsprodukten durchgeführt werden können. Die markierte organische Schwefel-, Phosphor-, Arsen-, Halogen- oder Metallverbindung wird zusammen mit ihren Begleitstoffen verascht, der Veraschungsrückstand in einer bekannten Menge Wasser gelöst und aus der Lösung die durch die Oxydation entstandenen Sulfat-, Phosphat-, Arsenat-, Halogenid- oder Metallionen, bei Notwendigkeit nach Trägerzusatz, gefällt. Unter Berücksichtigung der zugesetzten Trägermengen kann man aus der Aktivität dieses Niederschlages und der eines zweiten, der auf die gleiche Weise wie der erste Niederschlag aus einer bekannten Menge der markierten Ausgangssubstanz hergestellt worden ist, die unbekannte Menge x der zu bestimmenden Probe errechnen. Eine ausführliche Beschreibung der Hevesy-Paneth-Analyse einer organischen Verbindung wird von H. Götte [G 55-1] gegeben.

Neben den genannten Löslichkeitsbestimmungen schwerlöslicher Verbindungen und der vereinfachten Analysenmethode für organische Substanzen findet die Indikatoranalyse Anwendung zur *Überprüfung von bereits bekannten Analysenmethoden.* Mit einem Niederschlag mitgefällte Fremdstoffe können ohne Abtrennung vom Niederschlag quantitativ bestimmt werden, wenn diese vor der Fällung radioaktiv markiert worden sind [S 50-1], [G 48-1], [S 48-1]. Es können auch Unzulänglichkeiten von Analysenmethoden aufgedeckt werden, die nur richtige Ergebnisse liefern, weil verschiedene Fehler einander ausgleichen. Wird der zu fällende Stoff selbst markiert, so kann die Fällung auf Vollständigkeit und auf Verluste beim Waschen geprüft werden.

Weiter können mit Hilfe der Indikatoranalyse sehr geringe Reaktionsumsätze bestimmt werden, wie sie z. B. bei photo- und strahlenchemischen Reaktionen auftreten.

Weiter kann die Adsorption von gasförmigen oder gelösten Stoffen an festen Oberflächen quantitativ bestimmt werden. Für chemische Operationen kann man dann z.B. eine Auswahl des Werkstoffes entsprechend seinen Adsorptionseigenschaften treffen, um eine störende Adsorption an den Oberflächen der Arbeitsgeräte weitgehend auszuschließen.

In der Chromatographie finden die Radionuklide neben ihrem Einsatz zur Verbesserung der Trennmethoden auch Anwendung zur quantitativen Bestimmung der chromatographierten Stoffe.

Die Indikatoranalyse besitzt noch zahlreiche andere Anwendungsmöglichkeiten, die jedoch hier nicht behandelt werden können. Die Anwendung der Methode der Indikatoranalyse ist nicht möglich, wenn die zu bestimmende Verbindung nur Elemente enthält, von denen es überhaupt keine oder keine nutzbaren Radionuklide gibt, wenn die Synthese der Verbindung mit den vorhandenen experimentellen Mitteln nicht gelingt oder wenn ein vorgegebenes Gemisch analysiert werden soll. In den beiden letzteren Fällen kann man oft eines der drei folgenden radiochemischen Analysenverfahren anwenden.

§ 59. Die Analyse mit radioaktiv markierten Reagenzien

Die Methode der Analyse mit radioaktiv markierten Reagenzien ermöglicht die Bestimmung von nichtmarkierten Verbindungen, die sich mit zur Verfügung stehenden radioaktiv markierten Reagenzien quantitativ umsetzen und deren Umsetzungsprodukte aus dem Reaktionsgemisch vollständig abgetrennt werden können. Die Mehrzahl der Verfahren beruht auf doppelten Umsetzungen und Komplexbildungsreaktionen, bei denen schwerlösliche Niederschläge entstehen. Die Bestimmung der Reaktionsumsätze erfolgt durch Aktivitätsmessungen.

Die *quantitative Bestimmung einer Verbindung* nach der Methode der Analyse mit radioaktiv markierten Reagenzien wird wie folgt durchgeführt: Der zu bestimmenden Verbindung A wird ein Überschuß eines radioaktiv markierten Reagens B zugesetzt und das Umsetzungsprodukt C abgetrennt. Ist die Gesamtaktivität des zugesetzten Reagens B bekannt, so kann bei vergleichbaren Meßbedingungen aus der Aktivität des nicht umgesetzten Teiles von B oder der Aktivität des Umsetzungsproduktes C die unbekannte Menge der Verbindung A ermittelt werden. Ist die Gesamtaktivität unbekannt, erfolgt die Bestimmung von A durch Vergleich der Aktivität des abgeschiedenen Umsetzungsproduktes C mit der Aktivität einer oder mehrerer Eichproben, deren Gehalt an A bekannt ist. Die Eichproben werden auf die gleiche Weise wie die Analysenproben hergestellt.

Mit Hilfe dieser Analysenmethode können z.B. noch 10 µg Kalium durch Fällung mit Co^{60}-markiertem $Na_3[Co(NO_2)_6]$ quantitativ bestimmt werden. Der Niederschlag wird filtriert, seine Aktivität unmittelbar auf dem Filter gemessen und durch Vergleich mit der Aktivität von Eichproben sein Kaliumgehalt berechnet. Um Meßpräparate mit einer homogenen Flächenverteilung der Aktivität zu erhalten, wird in vielen Fällen der abfiltrierte Niederschlag, wie z.B. der Niederschlag, der durch

Fällung von $TlCl_3$ mit radioaktiv markiertem $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ entsteht, wieder aufgelöst, die Lösung eingedampft und zur Bestimmung des Reaktionsumsatzes die Aktivität des Eindampfrückstandes gemessen. Die Analysen mit radioaktiv markierten Reagenzien werden in den meisten Fällen mit μg-Mengen durchgeführt. Für die Abtrennung von μg-Mengen hat sich besonders das Abzentrifugieren der Niederschläge in zerlegbaren Zentrifugiergläsern bewährt. Die Reaktionsprodukte können auch durch Extraktion abgetrennt werden [D 52-1], [K 57-1].

Außer den doppelten Umsetzungen und Komplexbildungsreaktionen lassen sich für diese Analysen auch Redoxvorgänge [R 50-1], Reaktionen, die unter Gasentwicklung verlaufen [W 50-1] oder Umsetzungen von radioaktiv markierten Reagenzien mit funktionellen Gruppen organischer Verbindungen ausnutzen [I 51-1], [V 51-1]. Steht für die Bestimmung einer Verbindung kein radioaktiv markiertes Reagens zur Verfügung, so führt man mit inaktiven Reagenzien eine Reihe quantitativ verlaufender Reaktionen durch, bis man das zuletzt entstandene Reaktionsprodukt mit einem vorhandenen radioaktiv markierten Reagens umsetzen kann. Li^+ wird z.B. mit einem Überschuß von H_3PO_4 gefällt, der Niederschlag in H_2SO_4 gelöst, die in Freiheit gesetzte H_3PO_4 mit ThB markiertem $Pb(NO_3)_2$ bekannter Aktivität gefällt und aus der in Lösung gebliebenen Restaktivität der Lithiumgehalt der Probe berechnet. Seit der Herstellung künstlicher Radionuklide besitzen diese indirekten Bestimmungsverfahren nur noch eine untergeordnete Bedeutung.

Die Analysen mit radioaktiv markierten Reagenzien können auch nach volumetrischen Verfahren, nach Verfahren der *radiometrischen Titration*, durchgeführt werden. Der Endpunkt einer radiometrischen Titration wird aus Aktivitätsmessungen ermittelt. Die radiometrischen Titrationen eignen sich besonders für Serienbestimmungen, da der experimentelle Aufwand für ihre Ausführung klein ist. Eine einfache Apparatur für die Ausführung radiometrischer Titrationen, bei denen schwerlösliche Niederschläge gebildet werden, besteht z.B. aus einer Mikrobürette, einem Titriergefäß mit Rührer, das mit einem Flüssigkeitszählrohr verbunden ist, und einer Zählanordnung. Zur Aktivitätsbestimmung wird die Lösung durch eine Fritte in den Mantel des Flüssigkeitszählrohres gesaugt; anschließend läßt man die Lösung in das Titriergefäß zurückfließen [L 45-1].

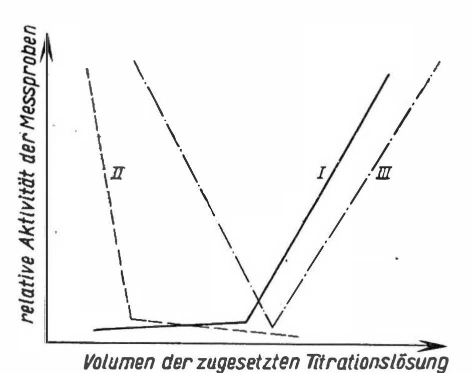


Abb. 51. Radiometrische Titrationskurven
Kurve *I*: Eine inaktive Lösung wird mit einem radioaktiv markierten Reagens titriert
Kurve *II*: Ein radioaktiv markiertes Reagens wird mit einer inaktiven Lösung titriert
Kurve *III*: Eine radioaktiv markierte Lösung wird mit einem radioaktiv markierten Reagens titriert

Die radiometrische Titration nach der Methode der Analyse mit radioaktiv markierten Reagenzien besitzt verschiedene Ausführungsformen (s. Abb. 51):

Bei der ersten Ausführungsform werden zu einem Aliquot der Lösung, die die zu bestimmende inaktive Verbindung A enthält, steigende Mengen des radioaktiv

markierten Reagens B gegeben und die Aktivität der vom Niederschlag abgetrennten Lösung gemessen. Nach dem Überschreiten des Äquivalenzpunktes nimmt die Aktivität der Lösung nach weiterem Reagenszusatz stetig zu. Das Volumen B_0 des äquivalenten Reagenszusatzes kann bereits aus zwei Reagenszusätzen mit den Volumina B_1 und B_2, die größer als das Volumen B_0 des äquivalenten Zusatzes sind, und den zugehörigen Aktivitäten der Lösung, Z_1 und Z_2, graphisch oder arithmetisch ermittelt werden. Die graphische Auswertung der Titration erfolgt durch Auftragen der zugesetzten Reagensvolumina gegen die entsprechenden Aktivitäten der Lösung. Der Schnittpunkt der durch die Titrationspunkte gezogenen Geraden mit der Nulleffektlinie gibt das äquivalente Reagensvolumen B_0. Die arithmetische Auswertung erfolgt nach der Formel

$$B_0 = \frac{B_1 Z_2 - B_2 Z_1}{Z_2 - Z_1},$$

in der $B_2 > B_1$ ist. Die Erniedrigung der spezifischen Aktivität der Lösung durch die während der Titration auftretende Verdünnung wird mit Hilfe des Faktors

$$F = \frac{\text{Ausgangsvolumen} + \text{zugesetztes Reagensvolumen}}{\text{Ausgangsvolumen}}$$

korrigiert.

Die zweite Ausführungsform ist die Umkehrung der ersten. Ein bestimmtes Volumen des radioaktiv markierten Reagens, dessen Gesamtaktivität bekannt ist, wird mit der Lösung, die die zu bestimmende Verbindung A enthält, titriert. Die Aktivität der Lösung nimmt vom Anfangswert bis zur Erreichung der vollständigen Fällung der vorgelegten Reagensmenge auf einen konstanten Wert ab. Für die arithmetische und graphische Auswertung der Titration ist neben der Gesamtaktivität der vorgelegten Reagensmenge nur die Aktivität der Lösung nach einem einzigen, am besten halbäquivalenten Zusatz der Verbindung A zu ermitteln.

Bei der dritten Ausführungsform wird auch die Verbindung A markiert. Eine radioaktiv markierte Verbindung wird also mit einem radioaktiv markierten Reagens titriert. Die Aktivität der Lösung nimmt bei portionsweiser Zugabe des Reagens bis zum Äquivalenzpunkt auf ein Minimum ab und steigt nach dem Überschreiten desselben wieder an. Durch die doppelte Markierung werden Titrationsfehler auf ein Minimum reduziert.

In der Literatur sind zahlreiche Anwendungsbeispiele radiometrischer Titrationen beschrieben. Man kann z.B. Halogenidionen mit Ag^{110}-markiertem $AgNO_3$ [L 50-1], Ag^+, Cu^+ und Pb^{2+} mit J^{131}-markiertem KJ [T 57-1] und Ag^+, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+} und Co^{2+} mit Fe^{59}-markierten Hexacyano-II-ferraten oder Co^{60}-markierten Hexacyano-III-kobaltaten [G 58-1], [S 58-1], [S 59-1] titrieren. Bei einer radiometrischen Titration benutzten J. M. Korenman und Mitarbeiter erstmalig ein Extraktionsverfahren zur Abtrennung des Reaktionsproduktes. Sie titrierten markierte Zn^{2+}- und Hg^{2+}-Ionen mit Dithizon in Chloroform. Durch den Übergang der Radioaktivität aus der wäßrigen in die Chloroformlösung konnte der Endpunkt der Titration ermittelt werden [K 57-1].

§ 60. Die Isotopenverdünnungsanalyse

Die von G. HEVESY [H 32-1] 1932 entdeckte Methode der Isotopenverdünnungsanalyse eignet sich besonders für die *quantitative Bestimmung von Verbindungen*, die im Gemisch mit chemisch sehr ähnlichen Verbindungen vorliegen, da eine vollständige Abtrennung derselben bei diesem Verfahren nicht erforderlich ist. Bei der Durchführung einer Isotopenverdünnungsanalyse kommt es nur darauf an, einen beliebigen Teil dieser Verbindungen in chemisch reiner Form zu isolieren. Die Isotopenverdünnungsanalyse kann aber auch zur Bestimmung der Ausdehnung von Systemen dienen, die sich mit anderen Methoden nicht erfassen lassen [B 55-1].

Die *einfache Isotopenverdünnungsanalyse*, bei der man eine vorgegebene inaktive Verbindung mit der gleichen, aber radioaktiv markierten Verbindung verdünnt, wird folgendermaßen durchgeführt: Dem Gemisch, das a_3 g der zu bestimmenden inaktiven Verbindung enthält, setzt man a_1 g der gleichen Verbindung, aber in markierter Form mit der spezifischen Aktivität S_1 zu. Nach homogener Durchmischung der radioaktiven und inaktiven Verbindung wird durch geeignete Methoden ein beliebiger Teil dieser Verbindung, der a_2 g betrage, in chemisch reiner Form abgetrennt und seine spezifische Aktivität S_2 ermittelt. Wenn der Unterschied zwischen dem durchschnittlichen Molekulargewicht der zu analysierenden inaktiven Verbindung und dem durchschnittlichen Molekulargewicht der zugesetzten markierten Verbindung klein ist, erfolgt die Auswertung der Analyse nach der Gleichung

$$a_3 = \left(\frac{S_1}{S_2} - 1\right) a_1. \tag{60.1}$$

Die eben genannte Voraussetzung für die Gültigkeit der Gl. (60.1) trifft bei radioaktiv markierten Zusätzen in den meisten Fällen zu.

Setzt man die markierte Verbindung dem Analysengemisch trägerfrei zu, so gilt die vereinfachte Gleichung

$$a_3 = \frac{S_1}{S_2} a_1 = \frac{N_1}{S_2} \tag{60.2}$$

bzw.

$$a_3 = \frac{N_1}{N_2} a_2, \tag{60.3}$$

wobei N_1 bzw. N_2 die Gesamtaktivität der Menge der zugesetzten bzw. der abgetrennten Verbindung bedeutet.

Da in die Berechnung eines Analysenergebnisses das Verhältnis zweier Aktivitäten eingeht, genügen unter vergleichbaren Meßbedingungen relative Aktivitätsmessungen.

Nach dem Verfahren der einfachen Isotopenverdünnungsanalyse kann der Kaliumgehalt in Alkalinitratgemischen bestimmt werden, wenn man dem Gemisch $K^{42}Cl$ zusetzt und anschließend einen Teil des Kaliums als reines $KClO_4$ abscheidet.

Zur Bestimmung sehr geringer Substanzmengen kann man die einfache Isotopenverdünnungsanalyse in der beschriebenen Form nicht benutzen. Der zur Abscheidung einer genau wägbaren Menge notwendige Zusatz an markierter Verbindung müßte um ein Vielfaches größer sein als die Menge der zu bestimmenden Verbindung. Der

Ausdruck $\frac{S_1}{S_2} - 1$ würde dann sehr klein und die Ungenauigkeit des Analysenergebnisses bei Berücksichtigung der Fehler der Aktivitätsmessungen sehr groß werden. Scheidet man aber aus der radioaktiv markierten Trägerlösung und der bereits verdünnten Analysenlösung durch Ionenaustausch, Extraktionen oder Elektrolyse gleiche Mengen der zu analysierenden Verbindung ab und ermittelt unter gleichen Meßbedingungen die Aktivitäten der abgeschiedenen Proben, dann sind die Zählraten den spezifischen Aktivitäten proportional. Eine Bestimmung der abgeschiedenen Mengen ist nicht mehr erforderlich, und die einfache Isotopenverdünnungsanalyse eignet sich in dieser veränderten Form zu Mikrobestimmungen.

Das Verfahren der *umgekehrten Isotopenverdünnungsanalyse* wird zur Bestimmung vorgegebener radioaktiv markierter Verbindungen mit bekannter spezifischer Aktivität S_3 benutzt. Die radioaktiv markierten Verbindungen verdünnt man mit a_1 g der gleichen, aber inaktiven Verbindungen. Die Berechnung der Analysenergebnisse a_3 erfolgt nach der Gleichung

$$a_3 = \frac{1}{\frac{S_3}{S_2} - 1} a_1. \tag{60.4}$$

S_2 ist die spezifische Aktivität der Verbindung nach der Verdünnung.

Im Gegensatz zur Methode der einfachen Isotopenverdünnungsanalyse ist die Methode der umgekehrten Isotopenverdünnungsanalyse auch anwendbar, wenn die notwendige Menge a_1 des Zusatzes um ein vielfaches größer ist als die Menge a_3 der zu analysierenden Verbindung, denn dann ist $\frac{S_3}{S_2} \gg 1$, d. h. $\frac{S_3}{S_2} - 1 \approx \frac{S_3}{S_2}$. Der Gesamtfehler des Analysenergebnisses hängt in diesem Falle nur von den Fehlern der Aktivitätsbestimmungen ab.

Bei der Durchführung der umgekehrten Isotopenverdünnungsanalyse kann allerdings das Analysenergebnis leicht durch radioaktive oder radiochemische Verunreinigungen, die eventuell in der nach der Verdünnung abgetrennten Probe enthalten sind, verfälscht werden. Die abgeschiedene Probe muß deshalb auf radioaktive und radiochemische Reinheit geprüft werden.

Mit Hilfe der umgekehrten Isotopenverdünnungsanalyse kann man z. B. die Ausbeute an m-Nitrotoluol bei der Nitrierung von Toluol bestimmen, wenn [1—C^{14}]-Toluol bekannter spezifischer Aktivität nitriert wird [R 58-1]. Nach demselben Verfahren können auch die Ausbeuten an 2,4- und 3,4-Dinitrotoluol, die sich bei der Nitrierung von [1—C^{14}]-p-Nitrotoluol bilden, ermittelt werden [R 59-1].

Man kann auch vorgegebene inaktive Verbindungen quantitativ bestimmen, bei denen, wie oben beschrieben wurde, das Verfahren der einfachen Isotopenverdünnungsanalyse versagt. Die betreffenden Verbindungen werden mit radioaktiv markierten Reagenzien umgesetzt und die entstandenen radioaktiven Derivate mit inaktivem Träger verdünnt.

Auf diese Weise gelingt die quantitative Bestimmung von Glyzin, Alanin und Prolin aus einem Gemisch, das 12 synthetische Aminosäuren enthält. Die Aminosäuren werden mit J^{131}-markiertem p-Jodophenylsulfonylchlorid umgesetzt und

anschließend mit dem inaktiven Sulfonamidderivat der entsprechenden Aminosäure verdünnt.

Die Anwendung der Methode der umgekehrten Isotopenverdünnungsanalyse ist nicht möglich, wenn die spezifische Aktivität S_3 der zu bestimmenden Verbindung unbekannt ist oder aus anderen Größen nicht abgeleitet werden kann. Hier muß man das von K. BLOCH und H. S. ANKER ausgearbeitete Verfahren der *doppelten Isotopenverdünnung mit inaktivem Träger* zu Hilfe nehmen [B 48-1]. Man entnimmt dem Analysengemisch zwei gleich große Proben, verdünnt die erste Probe mit der inaktiven Trägermenge a_1, die zweite mit der Trägermenge a_1'. Nach der Homogenisierung der Proben trennt man aus der ersten den Teil a_2, aus der zweiten den Teil a_2' ab und bestimmt die spezifischen Aktivitäten S_2 und S_2' der wiederabgeschiedenen Substanzen. Durch Verknüpfung der Gleichungen

$$a_3 = \frac{1}{\frac{S_3}{S_2} - 1} a_1 \quad \text{und} \quad a_3 = \frac{1}{\frac{S_3}{S_2'} - 1} a_1'$$

kann man S_3 ermitteln:

$$S_3 = \frac{(a_1' - a_1) S_2 S_2'}{S_2' a_1' - S_2 a_1}. \tag{60.5}$$

Die von M. BERENBOOM, H. SOBER und J. WHITE [B 50-1] vorgeschlagene Methode der *doppelten Isotopenverdünnung mit radioaktiv markiertem Träger* läßt sich in der Weise zur quantitativen Bestimmung von Mikromengen benutzen, daß man aus beiden Aliquoten nach der Verdünnung gleiche Mengen isoliert, da dann – wie bereits erwähnt – eine Bestimmung spezifischer Aktivitäten nicht erforderlich ist.

§ 61. Die Aktivierungsanalyse

Die Aktivierungsanalyse wird zur qualitativen und quantitativen *Spurenbestimmung von Elementen* eingesetzt. Die Analysenproben werden mit Neutronen oder geladenen Teilchen bestrahlt, und die Neutronen oder geladenen Teilchen lösen in der Probe Kernreaktionen aus. Hierbei können Radionuklide entstehen und dann unter den weiter unten beschriebenen Voraussetzungen die Spurenelemente durch Strahlungsmessungen nachgewiesen und quantitativ bestimmt werden.

Die Aktivierung erfolgt meist durch Beschuß mit *thermischen Neutronen*; denn für diese besitzen die Atomkerne sehr viel größere Einfangquerschnitte als für schnelle Neutronen oder geladene Teilchen (ausgenommen die sehr großen Einfangquerschnitte bei bestimmten Resonanzenergien). Die Aktivierung mit thermischen Neutronen bietet gegenüber der Aktivierung mit geladenen Teilchen noch weitere Vorteile. Die kinetische Energie thermischer Neutronen beträgt bei Zimmertemperatur etwa 0,025 eV. Thermische Neutronen erleiden deshalb beim Eindringen in Materie keine weiteren Energieverluste und besitzen eine große Reichweite. Die Proben können eingekapselt bestrahlt werden, und während der Bestrahlung ist eine Kühlung derselben nicht notwendig.

Alle bekannten Neutronenquellen liefern schnelle Neutronen. Die schnellen Neutronen werden durch sog. Moderatoren (leichtes und schweres Wasser, Paraffin oder Kohlenstoff) in langsame oder thermische Neutronen umgewandelt. Ein Neutronenfluß, der nur thermische Neutronen enthält, wird mit Hilfe einer thermischen Säule erzeugt, die aus einer dicken Kohlenstoffschicht besteht. Allerdings wird durch die thermische Säule der ursprüngliche Neutronenfluß stark geschwächt.

Die *Empfindlichkeit* einer Aktivierungsanalyse hängt ab von der Menge der nachzuweisenden Kerne, von dem Teilchenfluß, der die Materie durchsetzt, von den Einfangquerschnitten, den diese Kerne für die betreffenden Teilchen besitzen sowie von noch anwesenden Fremdnukliden, durch die eine höhere Konzentration des zu bestimmenden Elementes vorgetäuscht wird, wenn diese sich in die gleichen Radionuklide umwandeln wie das zu bestimmende Element.

Setzt man einen konstanten Teilchenfluß voraus, so gilt für das Anwachsen der Zahl der radioaktiven Kerne mit der Bestrahlungszeit die Gleichung

$$\frac{dA^*}{dt} = f\sigma A - \lambda A^*, \tag{61.1}$$

in der t die Bestrahlungszeit, f der Teilchenfluß in Teilchen pro cm^2 und sec, σ der Einfangquerschnitt in barn (1 barn $= 10^{-24}$ cm), A die Anzahl der nachzuweisenden Kerne, A^* die Zahl der gebildeten radioaktiven Kerne und λ deren Zerfallskonstante bedeuten.

Unmittelbar nach der Bestrahlungszeit t sind

$$A^* = f\sigma A(1 - e^{-\lambda t})/\lambda \tag{61.2}$$

radioaktive Kerne vorhanden, die einer Aktivität von

$$N_0 = \lambda A^* = f\sigma A(1 - e^{-\lambda t})$$

entsprechen. τ sec nach Bestrahlungsende besitzt die Analysenprobe entsprechend dem radioaktiven Zerfallsgesetz die Aktivität

$$N_\tau = f\sigma A(1 - e^{-\lambda t})e^{-\lambda\tau}. \tag{61.3}$$

Die maximal mit einem bestimmten Neutronenfluß zu erreichende Aktivität N_S, die sog. *Sättigungsaktivität*, wird praktisch nach einer Bestrahlungsdauer erreicht, die 10 Halbwertszeiten des betreffenden Radionuklids beträgt:

$$N_S = j\sigma A\,. \tag{61.4}$$

Die Abschätzung der *Nachweisbarkeit* eines Elementes durch die Aktivierungsanalyse kann nach Gl. (61.4) erfolgen. Die nachweisbare Mindestmenge eines Elementes ist für eine vorgegebene nachweisbare Mindestaktivität dem Neutronenfluß und dem Einfangquerschnitt umgekehrt proportional. Mit einem Neutronenfluß von 10^{12} Teilchen pro cm^2 und sec (Reaktor) sind bei einem Einfangquerschnitt von 0,1 bis 1000 barn noch 10^{-9} bis 10^{-13} g, bei einem Neutronenfluß von 10^4 Teilchen pro cm^2 und sec (natürliche Neutronenquelle) nur noch 10^{-1} bis 10^{-5} g eines Elementes nachweisbar. Zur Analyse mit natürlichen Neutronenquellen eignen sich also nur Elemente, deren Einfangquerschnitte größer als 10 barn sind und aus denen Radionuklide entstehen, die eine Halbwertszeit von Minuten bis Tagen besitzen.

Die quantitativen Bestimmungen erfolgen meist nach *Relativmethoden.* Die Aktivität der bestrahlten Analysenproben wird mit der Aktivität von Eichproben verglichen, die einen bekannten Gehalt an dem nachzuweisenden Element besitzen und die unter den gleichen Bedingungen wie die Analysenproben bestrahlt werden. Die Genauigkeit der Analysen hängt stark vom Reinheitsgrad der Eichproben ab. Absolutmethoden werden nur selten angewendet, da der Teilchenfluß und die Einfangquerschnitte nicht ohne weiteres genau zu bestimmen sind; bei Aktivierungen mit geladenen Teilchen herrscht außerdem in der Probe kein einheitlicher Teilchenfluß.

Für die qualitative und quantitative Auswertung einer Aktivierungsanalyse müssen – wie schon erwähnt – bestimmte *Voraussetzungen* erfüllt sein.

Zerstörungsfreie Analysen können durchgeführt werden, wenn sich die im Verlauf der Kernumwandlungen entstandenen Radionuklide entweder durch die Art und die Energie ihrer Strahlung oder durch ihre Halbwertszeiten unterscheiden, wobei die Einfangquerschnitte der zu bestimmenden Kernarten gegenüber den Einfangquerschnitten der anderen ebenfalls im Analysengemisch vorhandenen Kernarten nicht zu klein und die emittierte Strahlung der ersteren gegenüber der Strahlung der letzteren nicht zu weich sein darf.

Durch eine kurze Bestrahlungszeit wird der Anteil der kurzlebigen Radionuklide an der Gesamtzahl der aktivierten Kerne erhöht, durch eine lange Bestrahlungszeit der Anteil der langlebigen. Zerfallen die aktivierten Kerne des zu bestimmenden Elementes mit einer kurzen Halbwertszeit, die aktivierten Kerne der gleichzeitig in der Analysenprobe vorhandenen anderen Elemente mit langen Halbwertszeiten, dann kann das kurzlebige Radionuklid durch Zerlegung der Zerfallskurve bestimmt werden, wenn nur kurze Zeit bestrahlt und die Aktivitätsmessung unmittelbar nach der Bestrahlung durchgeführt wird. Besitzen die aktivierten Kerne des zu bestimmenden Elementes eine lange, die übrigen eine kurze Halbwertszeit, so bestrahlt man länger und wartet mit der Aktivitätsmessung, bis die kurzlebige Aktivität abgeklungen ist.

Eine quantitative Bestimmung der einzelnen Komponenten eines Gemisches ist auch durch Aufnahme von Strahlenabsorptionskurven möglich, da die verschiedenen Strahlenarten und die Strahlen einer Art mit unterschiedlicher Energie verschiedene Absorptionskoeffizienten besitzen. In gewissen Fällen läßt sich die weichere Strahlung durch eine vollständige Absorption von der Messung ausschließen. Zerstörungsfreie Analysen kann man auch mit Hilfe von Kernstrahlenspektrometern durchführen; dazu ist jedoch ein größerer apparativer Aufwand nötig.

Sind die bisher genannten Voraussetzungen nicht gegeben, so wird das zu bestimmende Spurenelement zur Aktivitätsmessung durch eine *Trägerfällung* aus dem Analysengemisch abgetrennt, wobei der Träger und die aktivierten Kerne in der gleichen chemischen Form vorliegen müssen, um eine Verarmung oder Anreicherung der aktivierten Kerne zu vermeiden. Durch eine Kombination mit einer Isotopenverdünnungsanalyse erübrigt sich eine vollständige Abtrennung des zu bestimmenden Elementes.

Einige Beispiele sollen die vielseitige Anwendbarkeit der Aktivierungsanalyse zeigen.

So gelingt es, ohne chemische Abtrennung durch Neutronenaktivierung noch 10^{-5} Gew.-% Antimon mit der Genauigkeit von einigen Prozenten in Bleiproben nachzuweisen [S 51-1]. Zur quantitativen Bestimmung von Antimon in Zirkondioxyd muß dagegen eine chemische Abtrennung des Antimons erfolgen. Das bestrahlte Zirkondioxyd wird gelöst, inaktives Antimon als Träger zugesetzt, das Antimon als Trichlorid abdestilliert, nach der Oxydation zur fünfwertigen Stufe mit Isopropyläther extrahiert, als Pentasulfid gefällt und elektrolytisch abgeschieden [H 52-1]. Cäsium- und Kaliumverunreinigungen können in neutronenbestrahltem Rubidiumkarbonat durch Aufnahme und Zerlegung der komplexen radioaktiven Zerfallskurve in die Einzelkurven bestimmt werden, denn die entstehenden Radionuklide unterscheiden sich genügend in ihren Halbwertszeiten. Die Halbwertszeit des Rb^{86} beträgt 18,66 d, die des K^{42} 12,46 h und die des Cs^{134} 3,15 h (s. Abb. 52). Die Radionuklide Na^{24} mit $T_{1/2} = 15{,}0$ h und K^{42} mit $T_{1/2} = 12{,}46$ h entstehen beim Neutronenbeschuß von Natrium und Kalium. Die quantitative Bestimmung der beiden Komponenten in einem Gemisch kann nach der Bestrahlung durch eine Absorptionsanalyse erfolgen. Man setzt bei der Aktivitätsmessung einmal einen Aluminiumabsorber mit einer Dicke von 700 mg/cm² und zum anderen Mal einen mit einer Dicke von 1700 mg/cm² in den Strahlengang. Die β-Strahlen des Na^{24}, die eine Maximalenergie $E_{max} = 1{,}394$ MeV besitzen, werden schon vom ersten, die β-Strahlen des K^{42}, die $E_{max} = 3{,}55$ MeV besitzen, erst vom zweiten Absorber vollständig absorbiert (s. Abb. 53). Die γ-Strahlen des Na^{24} sowie die des K^{42} durchdringen beide Absorber nahezu ungeschwächt. Man kann also aus den auf diese Weise gemessenen Aktivitäten und dem Verhältnis der β- zur γ-Aktivität des K^{42} die Aktivität des Na^{24} bzw. des K^{42} der bestrahlten Probe berechnen.

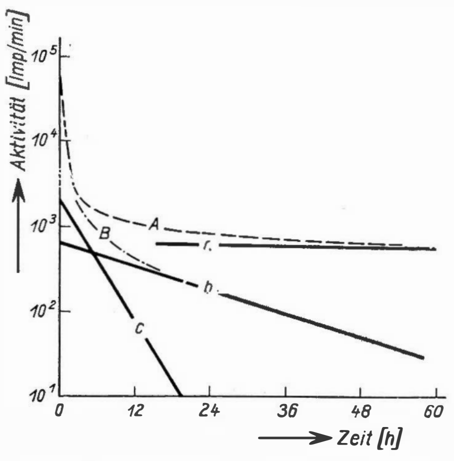


Abb. 52. Die Analyse der komplexen Zerfallskurve, die an neutronenbestrahltem Rb_2CO_3 aufgenommen wurde. A gemessene Gesamtaktivität, a Zerfallskurve des Rb^{86} ($T_{1/2} = 18{,}66$ d), $B = A - a$; b Zerfallskurve des K^{42} ($T_{1/2} = 12{,}46$ h), $B - b = c$; c Zerfallskurve des Cs^{134} ($T_{1/2} = 3{,}15$ h). (Nach G. E. BOYD)

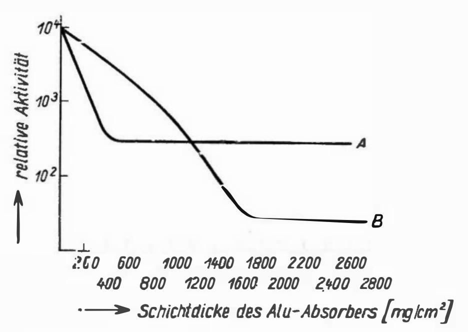


Abb. 53. Absorption der Strahlung des Na^{24} (Kurve A) und des K^{42} (Kurve B) in Aluminium. (Nach G. E. BOYD)

Mit Hilfe der Aktivierungsanalyse ist es auch möglich, die veränderte Zusammensetzung des *Isotopengemisches* eines Elementes gegenüber dem natürlichen

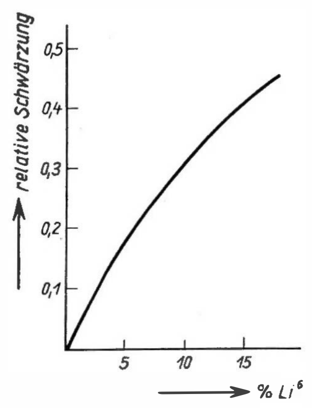


Abb. 54. Die relative Schwärzung der Kernphotoplatte gegen die Li^6-Konzentration. (Nach W. HERB)

Isotopengehalt zu bestimmen. Li_2CO_3-Proben, deren Isotopenzusammensetzungen unbekannt sind, werden z.B. neben Eichproben mit bekannter Isotopenzusammensetzung in Gegenwart von Kernphotoplatten mit Neutronen bestrahlt. Die Neutronen lösen die Kernreaktion $Li^6(n, \alpha)H^3$ aus. Durch Vergleich der Schwärzungen der Kernphotoplatten, die von den Eich- und Meßproben hervorgerufen werden, kann man die Isotopenzusammensetzungen der Meßproben berechnen (s. Abb. 54). In diesem Fall stellt die Aktivierungsanalyse eine Ergänzung zur Massenspektroskopie dar.

Einen zusammenfassenden Bericht über die Anwendung der Aktivierungsanalyse, der die Literatur bis 1957 berücksichtigt, geben D. GIBBONS und Mitarbeiter [G 57-2] (s. auch S. 53).

XVI. Die Anwendung der radioaktiven Nuklide in der chemischen Kinetik und in der Strukturlehre

Die Anwendung von Radionukliden in der chemischen Kinetik ermöglicht in vielen Fällen die Ermittlung von Reaktionsmechanismen und die Konstitutionsaufklärung chemischer Verbindungen auf unmittelbarem, experimentellem Wege. Man kann nach der Indikatormethode, der Methode des Isotopenaustausches oder der Methode der Bestimmung des kinetischen Isotopieeffektes arbeiten. Ausführliche Beschreibungen über die Anwendung der Radionuklide in der chemischen Kinetik und der Strukturlehre geben F. WEYGAND und H. GRISEBACH [W 54-1], W. N. KONDRATJEW [K 55-1], A. J. BRODSKI [B 57-1], J. G. BURR [B 57-2] und J. C. BEVINGTON und Mitarbeiter [B 58-1].

§ 62. Die Indikatormethode

Die Indikatormethode (s. auch § 51) dient bevorzugt der Untersuchung von Reaktionsmechanismen, aber sie ermöglicht in gewissen Fällen auch Strukturbeweise chemischer Verbindungen.

Die Untersuchungen nach der Indikatormethode werden auf folgende Weise durchgeführt: Die chemische Verbindung wird an dem Atom radioaktiv markiert, das an der betreffenden Reaktion beteiligt ist und aus dessen Verbleib nach der Reaktion auf den *Mechanismus der Reaktion* oder auf die *Struktur der Verbindung* geschlossen werden kann. In welchen Reaktionsprodukten oder an welcher Stelle das Radionuklid sich in einem bestimmten Reaktionsprodukt befindet, wird durch die

Aktivitätsbestimmung der Reaktions- bzw. Abbauprodukte ermittelt. Die Reaktions- bzw. die Abbauprodukte werden durch geeignete Trennmethoden bzw. Abbaureaktionen erhalten. Bei der Markierung, der Trennung und dem Abbau muß darauf geachtet werden, daß das markierte Atom nicht mit isotopen Atomen, die sich an anderen Stellen im Molekül befinden, austauscht und dadurch das Ergebnis der Untersuchung verfälscht wird.

Die Anwendung der Indikatormethode soll an der Untersuchung des Mechanismus der Oxydation von Fumarsäure mit $KMnO_4$ erläutert werden. Die Oxydation verläuft nach der Reaktionsgleichung

$$HOOC{-}CH{=}CH{-}COOH + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 3CO_2 + HCOOH + 4H_2O + 2Mn^{2+}.$$

Um festzustellen, aus welchen Kohlenstoffatomen der Fumarsäure die Ameisensäure entsteht, wird Fumarsäure oxydiert, in der die beiden Karboxylgruppen z.B. mit C^{11} markiert sind. Nach der Oxydation werden die beiden Oxydationsprodukte Ameisensäure und Kohlendioxyd isoliert und auf Aktivität geprüft. Es stellt sich heraus, daß nur das Kohlendioxyd radioaktiv ist, d.h., die Ameisensäure bildet sich ausschließlich aus den Methingruppen der Fumarsäure [A 42-1].

Auch die *Mechanismen von Umlagerungsreaktionen* können mit Hilfe der Indikatormethode aufgeklärt werden. Zwischen einem inter- und intramolekularem Mechanismus kann man durch Ausführung sog. Kreuzversuche entscheiden. Zwei chemisch nahe verwandte Verbindungen, die die gleiche Umlagerung erleiden und deren Umlagerungsgeschwindigkeiten nicht sehr unterschiedlich sind, werden gemeinsam der Umlagerung unterworfen. Eine der Verbindungen wird radioaktiv markiert. Nach der Umlagerung trennt man die Umlagerungsprodukte und prüft sie auf Aktivität. Sind die Umlagerungsprodukte beider Verbindungen radioaktiv, so verläuft die Umlagerung nach einem intermolekularen Mechanismus; ist nur das Umlagerungsprodukt der in markierter Form zugegebenen Verbindung aktiv, verläuft die Umlagerung nach einem intramolekularen Mechanismus. Unterwirft man z. B. 3-(p-Kresoxy-)propan-(1)-[1—C^{14}] und Allyl-(p-Acetylphenyl-)äther gemeinsam der Claissen-Umlagerung, so stellt man fest, daß das Umlagerungsprodukt des Allyl-(p-Acetylphenyl-)äthers inaktiv ist. Es entstehen keine Kreuzprodukte, die Umlagerung verläuft intramolekular [S 52-1].

§ 63. Die Methode des Isotopenaustausches

Die Untersuchung von Isotopenaustauschreaktionen ist besonders für die unmittelbare *Bestimmung der Reaktionsfähigkeit* einzelner Atome und Atomgruppen in Molekülen von Interesse.

Den allgemeinen Fall eines Isotopenaustausches zwischen zwei Molekülen kann man durch folgende Reaktionsgleichung darstellen:

$$A + B^* \rightleftharpoons A^* + B. \qquad (63.1)$$

Die Moleküle A und B enthalten Atome des Elementes X. Die Atome des Elementes X tauschen zwischen den Molekülen A und B. Ein äußerst kleiner Teil der Atome X

ist durch isotope, radioaktive Atome X* ersetzt worden (in (63.1) sind die markierten Moleküle mit A* bzw. B* bezeichnet). Der Austausch der Atome des Elementes X zwischen den Molekülen A und B kann nun durch Messung der Zu- bzw. Abnahme der Aktivität der Moleküle A bzw. B bis zur Erreichung des Austauschgleichgewichtes verfolgt werden. Dazu werden dem Reaktionsgemisch, das aus einer Lösung oder einer Schmelze der beiden Molekülarten A und B besteht, nach bestimmten, den jeweiligen Austauschgeschwindigkeiten entsprechenden Zeitabständen Proben entnommen, die Stoffe A und B getrennt und die Aktivität eines dieser Stoffe gemessen. Aus den Aktivitäten der Meßproben und den zugehörigen Reaktionszeiten werden die Austauschkonstanten berechnet.

Die Zu- bzw. Abnahme der Aktivität in den Molekülen A bzw. B erfolgt bei einer einfachen Isotopenaustauschreaktion nach einem einfachen *Zeitgesetz*, da bei einer einfachen Isotopenaustauschreaktion nur chemisch äquivalente Atome eines Moleküls mit isotopen Atomen eines zweiten Moleküls tauschen.

Bei einer zusammengesetzten Isotopenaustauschreaktion enthalten die Moleküle mehrere austauschfähige, chemisch nicht äquivalente Atome. Die austauschfähigen Atome der einzelnen Moleküle tauschen mit den isotopen Atomen der anderen Moleküle mit jeweils verschiedener Geschwindigkeit, wobei gleichzeitig intramolekular ein Austausch von isotopen Atomen stattfinden kann. Hierbei erhält man für die Zu- bzw. Abnahme der Aktivität in den einzelnen Molekülen ein zusammengesetztes Zeitgesetz.

Das Zeitgesetz für einfache Isotopenaustauschreaktionen wurde zuerst von H. A. C. McKay abgeleitet [M 38-1], [M 42-1] und später von anderen Autoren ausführlich behandelt und referiert (z.B. [W 58-1] und [R 56-1]). Es lautet

$$R = -\frac{ab}{(a+b)t} \cdot 2{,}3 \lg\left(1 - \frac{x}{x_\infty}\right). \tag{63.2}$$

In Gl. (63.2) bedeuten R die *Austauschkonstante* der Atome des Elementes X zwischen den Molekülen A und B in gAtom/l sec, t die Zeit in sec, a die Gesamtkonzentration der radioaktiven und inaktiven Atome des Elementes X in den Molekülen A in gAtom/l, b die Gesamtkonzentration der radioaktiven und inaktiven Atome des Elementes X in den Molekülen B in gAtom/l, x den Anteil der Atome des Elementes X, der in den Molekülen A zur Zeit t radioaktiv ist, wenn die Moleküle A zur Zeit $t = 0$ keine radioaktiven Isotope des Elementes X enthalten, und x_∞ den Anteil der Atome des Elementes X, der in den Molekülen A zur Zeit $t = \infty$ radioaktiv ist, d.h. zu der Zeit, zu der reversibles Austauschgleichgewicht herrscht.

Die Gl. (63.2) stellt ein Gesetz 1. Ordnung dar, und zwar deshalb, weil die chemische Zusammensetzung des Reaktionsgemisches während der Austauschreaktion konstant bleibt.

Die Gl. (63.2) besitzt Gültigkeit, wenn der Unterschied der Atomgewichte der verschiedenen Isotope relativ klein ist und deshalb keine meßbare Differenzierung der Austauschgeschwindigkeiten zwischen den einzelnen Isotopen auftritt, d.h., wenn man den Isotopieeffekt vernachlässigen kann (s. § 64).

Im allgemeinen Fall ist

$$\frac{x}{x_\infty} = \frac{S_{a_t} - S_{a_0}}{S_{a_\infty} - S_{a_0}}, \tag{63.3}$$

wobei S_{a_t} die spezifische Aktivität der Moleküle A zur Zeit t, S_{a_0} die spezifische Aktivität der Moleküle A zur Zeit $t = 0$ und S_{a_∞} die spezifische Aktivität der Moleküle A zur Zeit $t = \infty$ ist. Enthält die Molekülart A zur Zeit $t = 0$ keine Radionuklide, so wird $S_{a_0} = 0$, und Gl. (63.3) geht in die folgende Gleichung über:

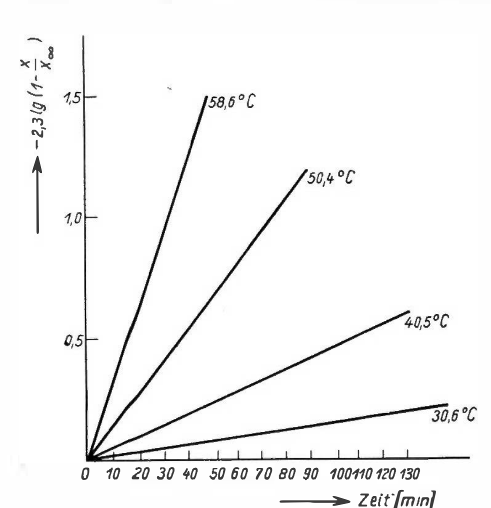


Abb. 55. Der Schwefelaustausch zwischen dimethyldithiokarbamidsaurem Dimethylamin (0,054 gMol/l) und elementarem Schwefel (0,054 gAtom/l) in einem Gemisch aus 30 Vol.-% Toluol und 70 Vol.-% wasserhaltigem Äthanol

$$\frac{x}{x_\infty} = \frac{S_{a_t}}{S_{a_\infty}}. \tag{63.4}$$

Das Verhältnis $\frac{x}{x_\infty}$ der Gleichung (63.3) wird unter vergleichbaren Meßbedingungen durch relative Aktivitätsmessung von x und x_∞ ermittelt. Trägt man $-2{,}3 \cdot \lg\left(1 - \frac{x}{x_\infty}\right)$ gegen die Zeit t auf, so erhält man eine Gerade (s. Abb. 55). Der Tangens des Winkels, den diese Gerade mit der Abszisse bildet, gibt die *spezifische Austauschkonstante*

$$R' = -\frac{2{,}3}{t} \lg\left(1 - \frac{x}{x_\infty}\right), \tag{63.5}$$

die man mit Hilfe des Faktors $\frac{a \cdot b}{a + b}$ in die wahre Austauschkonstante R umrechnen kann (s. Gl. (63.2)).

Aus der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Austauschkonstanten kann die *Aktivierungsenergie* A_E einer Austauschreaktion bestimmt werden, wenn der Austausch bei gleichen Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer durchgeführt wird. Beträgt die spezifische Austauschkonstante einer Reaktion bei der Temperatur T_1 gleich R_1' und bei der Temperatur T_2 gleich R_2', so erfolgt die Berechnung der Aktivierungsenergie nach der Gleichung

$$A_E = 2{,}3\,\frac{R_E(\lg R_2' - \lg R_1')}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}; \tag{63.6}$$

R_E bedeutet in Gl. (63.6) die Gaskonstante.

Die *Ordnung einer Austauschreaktion* wird nach der Beziehung

$$R = k\,a^p b^q \tag{63.7}$$

ermittelt [R 50-2]. Der Proportionalitätsfaktor k der Gl. (63.7) wird als Geschwindigkeitskonstante des Austausches und die Potenzzahlen p und q werden als Ordnung der Reaktion bezüglich der Molekülarten A und B bezeichnet. Die Gesamtordnung

der Reaktion ist die Summe der Potenzzahlen p und q. Bei einem unbekannten Mechanismus werden zur Ermittlung der Ordnung einer Austauschreaktion die Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer A und B unabhängig voneinander variiert und bei konstanten Reaktionsbedingungen die Austauschkonstanten bestimmt. Der Tangens des Winkels, den die Gerade, die man durch Auftragen von lg R gegen lg a bzw. lg b erhält, mit der Ordinate bildet, gibt den Wert für p bzw. q nach den Gleichungen

$$\left(\frac{\delta \lg R}{\delta a}\right)_{b,\,T} = p, \tag{63.8 a}$$

$$\left(\frac{\delta \lg R}{\delta b}\right)_{a,\,T} = q, \tag{63.8 b}$$

die aus Gl. (63.7) durch Differenzieren von δ lg R nach δ lg a bzw. δ lg b bei konstantem b bzw. a und konstanter Temperatur erhalten werden (s. Abb. 56).

Aus der Reaktionsordnung kann man auf den *Reaktionsmechanismus* schließen. Austauschmechanismen lassen sich nicht einheitlich darstellen, selbst wenn man nur solche in homogener Lösung betrachtet. Austauschreaktionen verlaufen in der Hauptsache nach drei verschiedenen Mechanismen [W 58-1]:

1. kann der Austausch über die *reversible Dissoziation* eines Reaktionsteilnehmers verlaufen, wobei die austauschfähigen *Atome* des Dissoziationsproduktes dann mit den entsprechenden Atomen des zweiten Reaktionsteilnehmers tauschen,

2. kann der Austausch durch die Bildung und den Zerfall eines *Übergangskomplexes* bewirkt werden, bei dem ein oder mehrere *Atome* von einem Reaktionsteilnehmer zum anderen übergehen, und

3. kann der Austausch durch die Bildung und den Zerfall eines *Übergangskomplexes* bewirkt werden, bei dem ein oder mehrere *Elektronen* von einem Reaktionsteilnehmer zum anderen wechseln.

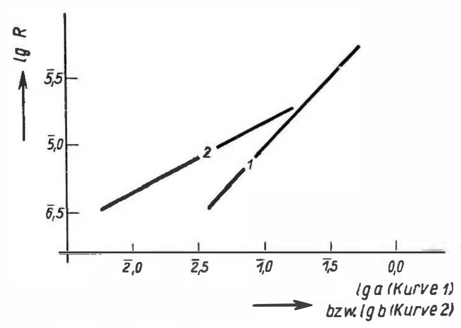


Abb. 56. Die Bestimmung der Reaktionsordnungen p und q des Schwefelaustausches zwischen pentamethylendithiokarbamidsaurem Piperidin und elementarem Schwefel in einem Gemisch aus 30 Vol.-% Toluol und 70 Vol.-% wasserhaltigem Äthanol bei 60°C

Kurve 1: die Bestimmung von p bei einer Konzentration des elem. Schwefels von 0,054 gAtom/l

Kurve 2: die Bestimmung von q bei einer Konzentration des pentamethylendithiokarbamidsauren Piperidins von 0,054 gMol/l

Die Anwendung der Methode des Isotopenaustauschs ist sehr vielseitig. Die Untersuchungen von Isotopenaustauschreaktionen liefern Hinweise über die Bindungsfestigkeit von Atomen und Atomgruppen in Molekülen. Es wurde z.B. festgestellt, daß eine Verlängerung der Kohlenstoffkette der Alkylreste und eine Substitution eines n-Alkylrestes durch den i-Alkylrest mit gleicher Zahl der Kohlenstoffatome die Austauschgeschwindigkeit des Halogens zwischen Alkylhalogeniden und Alkalihalogeniden sowie des Schwefels zwischen dialkylsubstituierten dithiokarbamidsauren Aminsalzen und elementarem Schwefel herabsetzt [N 54-1], [N 55-1], [O 59-1]. Auch die Struktur von Komplexverbindungen läßt sich aus der Bestim-

mung der Austauschgeschwindigkeit von Liganden und Zentralatomen ermitteln. Das Platin ist z.B. im Komplex $[PtCl_4]^{2-}$ fest gebunden; es tauscht nicht mit dem Platin anderer Verbindungen aus. Dagegen tauschen die Bromionen in den Komplexen $[PtBr_4]^{2-}$ und $[PtBr_6]^{2-}$ mit freien Bromidionen und dem Brom anderer komplexer Anionen. In beiden Komplexen sind alle 4 bzw. 6 Bromatome funktionell gleichwertig [G 57-3]. Mit Hilfe der Methode des Isotopenaustausches kann man auch den Mechanismus katalytischer Reaktionen aufklären, wie z.B. die Wirkungsweise der schwefelhaltigen Vulkanisationsbeschleuniger durch die Untersuchung der Kinetik des Schwefelaustausches zwischen den Vulkanisationsbeschleunigern und elementarem Schwefel [M 57-1], [G 57-1], [O 59-1]. Die Untersuchung der Kinetik des Austausches von Elektronen zwischen zwei Oxydationsstufen eines Elementes dient vor allem der Aufklärung des Mechanismus von Redoxvorgängen.

§ 64. Die Methode der Bestimmung der kinetischen Isotopieeffekte

Zwei Moleküle derselben Verbindung, von denen aber jedes ein anderes Isotop eines bestimmten Elementes enthält, unterscheiden sich nur dann in ihrem reaktionskinetischen Verhalten, wenn die *isotopen Atome* dieser Moleküle am Ablauf oder der Gleichgewichtseinstellung einer chemischen Reaktion beteiligt sind. Die kinetischen Isotopieeffekte werden charakterisiert durch das *Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten* k^* bezüglich der Moleküle, die das Isotop mit der größeren Massenzahl enthalten, zur Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k bezüglich der Moleküle, die das Isotop mit der kleineren Massenzahl enthalten. Isotopieeffekte treten meßbar nur auf, wenn, wie bei den Isotopen der Elemente mit kleiner Ordnungszahl, der Unterschied zwischen den einzelnen Isotopenmassen relativ groß ist. Eine Bestimmung des Isotopieeffektes durch *Aktivitätsmessung* ist in der Hauptsache auf die Substitution des $_1H^1$ durch $_1H^3$ und die Substitution des $_6C^{12}$ durch $_6C^{14}$ beschränkt.

Substituiert man in einem Molekül ein Isotop durch ein anderes, so ändert sich entsprechend der unterschiedlichen Isotopenmassen und der dadurch veränderten Nullpunktsenergie die Energie der betreffenden Bindung. Die Nullpunktsenergie einer C^{12}—C^{12}-Bindung ist z.B. größer als die einer C^{12}-C^{14}-Bindung, so daß im Verlaufe einer Reaktion für die Spaltung einer C^{12}-C^{12}-Bindung eine größere Wahrscheinlichkeit besteht als für die Spaltung einer C^{12}-C^{14}-Bindung. C^{14} reichert sich also z.B. bei der Dekarboxylierung C^{14}-karboxylmarkierter Phenylessigsäure in der noch nicht umgesetzten Substanz an.

Die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion bezüglich der Moleküle, die ein Radionuklid enthalten, kann man nicht unmittelbar bestimmen, da eine Markierungssynthese mit Radionukliden nie trägerfrei durchgeführt werden kann. Der kinetische Isotopieeffekt, d. h. das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k^*/k, wird deshalb aus einer Funktion ermittelt, die die spezifische Ausgangsaktivität der markierten Verbindung, die spezifische Aktivität des Reaktionsproduktes oder beide und den Reaktionsumsatz oder die Reaktionszeit als meßbare Größen enthält.

Die Funktion ist relativ einfach, wenn die Reaktion nach einem Gesetz 1. Ordnung verläuft. Eine solche Funktion wird zur Berechnung des kinetischen Isotopieeffektes benutzt, der bei der alkalischen Verseifung von C^{14}-karboxylmarkiertem Benzoesäureäthylester auftritt. Sie verlangt die experimentelle Bestimmung der spezifischen Aktivität des Esters zu Beginn der Verseifung und die Bestimmung der spezifischen Aktivität und der Menge der entstandenen Benzoesäure [S 49-1].

Eine theoretische Berechnung des kinetischen Isotopieeffektes und der Einfluß desselben auf die Geschwindigkeitskonstante vom Anfang bis zum Ende einer Reaktion wurde von Bigeleisen durchgeführt [B 49-1], [B 49-2] (vgl. § 36).

Das Verhältnis der spezifischen Ausgangsaktivität der reagierenden Verbindung zur spezifischen Aktivität des Reaktionsproduktes ist zu Beginn einer irreversiblen Reaktion am größten und fällt mit fortschreitender Reaktion auf den Wert 1. Um deshalb Fehler bei chemischen Untersuchungen, bei denen Isotopieeffekte auftreten können, zu vermeiden, läßt man die Reaktionen vollständig ablaufen. Der Isotopieeffekt kann aber auch bei Diffusionsuntersuchungen die Meßergebnisse verfälschen. Die beiden im natürlichen Isotopengemisch des Kupfers enthaltenen Isotope mit der Massenzahl 63 und 65 diffundieren in metallischer Form mit relativ stark unterschiedlicher Geschwindigkeit in Silbersulfid. Die natürliche Isotopenzusammensetzung des Kupfers beträgt 70,1% Cu^{63} und 29,9% Cu^{65}, die Isotopenzusammensetzung des in das Silbersulfid diffundierten Kupfers 71,2% Cu^{63} und 28,8% Cu^{65} [K 43-1]. Bei der Messung der Diffusionsgeschwindigkeiten mit Hilfe eines Radionuklids ist es deshalb notwendig, den Isotopieeffekt zu berücksichtigen.

Zusammenfassende Darstellungen über die Methode der Bestimmung des kinetischen Isotopieeffektes und ihre Anwendung geben Gus A. Ropp [R 52-1] und S. S. Roginski [R 56-1].

LITERATUR

[A 42-1] Allen, M. B., und S. Ruben, J. Am. Chem. Soc. **64**, 948 (1942)

[B 48-1] Bloch, K., und H. S. Anker, Science **107**, 288 (1948)

[B 49-1] Bigeleisen, J., Science **110**, 14, 149 (1949)

[B 49-2] Bigeleisen, J., J. chem. Phys. **17**, 675 (1949)

[B 50-1] Berenbom, M., H. Sober und J. White, Arch. Biochem. **29**, 369 (1950)

[B 55-1] Broda, E., und T. Schönfeld, in: Handbuch der mikrochem. Methoden Bd. II, S. 157, Wien 1955

[B 57-1] Brodski, A. J., Atomenergie, Bd. IV, S. 176ff., Berlin 1957

[B 57-2] Burr, J. G., Tracer Applications for the Study of Organic Reactions, New York, London 1957

[B 58-1] Bevington, J. C., D. E. Eaves, J. Toole und L. Trossarelli, Proceedings of the Second United Nations Intern. Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy 1958, Bd. 20 (P/286)

[C 49-1] Calvin, M., u.a., Isotopic Carbon, New York 1949

[D 52-1] Dryssen, D., und B. Hök, Svensk Kem. Tidskr. **64**, 80 (1952)

[E 48-1] EDWARDS, R. R., F. B. NESBETT und A. K. SOLOMON, J. Am. Chem. Soc. **70**, 1670 (1948)
[G 48-1] Глазман, Ю. М., и Д. Н. Стражеско, ДАН (СССР) **75**, 411 (1950)
[G 55-1] GÖTTE, H., in: HOUBEN-WEYL, Methoden der organischen Chemie, Bd. III, 1, S. 763, Stuttgart 1955
[G 57-1] GURJANOWA, Je. N., W. N. WASSILJEWA und L. Ss. KUSINA, Atomenergie, Bd. IV, S. 230ff., Berlin 1957
[G 57-2] GIBBONS, D., u. a., Atomic Energy Res. Establ. (Harwell), Rep. I/R 2208, 37pp., (1957)
[G 57-3] GRINBERG, A. A., Atomenergie, Bd. IV, S. 201 ff., Berlin 1957
[G 58-1] Гибало, И. М., и Б. М. Бырко, Заводская лаб. **24**, 281 (1958)
[G 61-1] GLUBRECHT, H., Atompraxis **7**, 476 (1961)
[H 13-1] HEVESY, G., und F. PANETH, Z. anorg. Chem. **82**, 323 (1913)
[H 32-1] HEVESY, G., und R. HOBBIE, Z. Analyt. Chem. **88**, 1 (1932)
[H 52-1] HUDGENS, J. E., und P. J. CALI, Anal. Chemistry **24**, 171 (1952)
[I 51-1] ISBELL, H. S., Science **113**, 532 (1951)
[K 43-1] KLEMM, A., Z. phys. Chem. **193**, 29 (1943)
[K 55-1] KONDRATJEW, W. N., Proceedings of the United Nations Internat. Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy 1955, Bd. 15, S. 3 (P/708)
[K 57-1] Коренман, И. М., Ж. анал. Хим., **12**, 48 (1957)
[L 45-1] LANGER, A., J. phys. Chem. **45**, 639 (1945)
[L 50-1] LANGER, A., Analyt. Chem. **22**, 1288 (1950)
[M 38-1] MCKAY, H. A. C., Nature **142**, 997 (1938)
[M 42-1] MCKAY, H. A. C., J. Am. Chem. Soc. **65**, 702 (1942)
[M 57-1] MIKLUCHIN, G. P., Atomenergie, Bd. IV, S. 212ff., Berlin 1957
[M 58-1] MURRAY, A. III., und D. L. WILLIAMS, Organic Synthesis with Isotopes, Bd. I und II, New York, London 1958
[N 50-1] Нейман, М. Б., В. Б. Миллер и А. И. Федосеева, ДАН (СССР) **75**, 719 (1950)
[N 54-1] Нейман, М. Б., Ю. М. Шаповалов и В. Б. Миллер, Ж. Физ. Хим. **28**, 1243 (1954)
[N 55-1] Нейман, М. Б., В. Б. Миллер и Ю. М. Шаповалов, Ж. Физ. Хим. **29**, 892 (1955)
[O 59-1] OTTO, R., Kernenergie 4, 801 (1961)
[R 50-1] RABEN, M. S., Analyt. Chem. **22**, 480 (1950)
[R 50-2] RONA, E., Acta physica Austriaca **3**, 196 (1950)
[R 52-1] ROPP, Gus A., Nucleonics **22**, 1952
[R 56-1] Рогинский, С. З., Теоретические основы изотопных методов изучения химических реакций, (ROGINSKI, S. S., Theoretische Grundlagen der Isotopenaustauschmethoden zur Untersuchung chemischer Reaktionen), Moskau 1956; deutsche Ausgabe in Vorbereitung
[R 58-1] ROBERTS, R. M., u. a., J. Am. Chem. Soc. **80**, 4285 (1958)
[R 59-1] ROBERTS, R. M., u. a., J. Am. Chem. Soc. **81**, 1165 (1959)
[S 48-1] Шведов, Б. П., Ж. Ан. Хим. **3**, 147 (1948)
[S 49-1] STEVENS, W. H., und R. W. ATTREE, Canad. J. of Research 27B, 807 (1949)
[S 50-1] STRAATEN, H. van der, und A. H. W. ATEN, Rec. Trav. Chim. Pays.-Bas **69**, 561 (1950)
[S 51-1] SUE, P., Bull. Soc. chim. France **18**, 90 (1951)
[S 52-1] SCHMID, H., und K. SCHMID, Helv. chim. Acta **35**, 1879 (1952)
[S 58-1] STÜRZER, U., Kernenergie **1**, 817 (1958)
[S 59-1] STÜRZER, U., Kernenergie **2**, 208 (1959)
[T 57-1] TÖLGYESSY, G., und P. SCHILLER, Ung. Z. Chem. **63**, 269 (1957)

[V 51-1] Velick, S. F., und S. Udenfriend, J. Biol. Chem. **191**, 233 (1951)
[W 50-1] Wallace, C. H., und J. E. Willard, J. Am. Chem. Soc. **72**, 5275 (1950)
[W 54-1] Weygand, F., und H. Grisebach, Fortschr. d. chem. Forsch. **3**, 108 (1954)
[W 55-1] Weygand, F., und H. Simon, in: Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. IV/2, S. 539ff., Stuttgart 1955
[W 58-1] Wahl, A. C., und N. A. Bonner, Radioactivity applied to Chem., S. 6ff., New York 1958

WEITERE SPEZIELLE LITERATUR

findet sich in den folgenden Zeitschriften:

Analytic. Chem.
Atompraxis, Karlsruhe
C. r. acad. Sci., Paris
J. Chem. Soc. Japan
J. Am. Chem. Soc.
Ж. анал. Хим.
J. phys. Chem.
Nucleonics
Phys. Rev.
Радиохимия
Z. anorg. allg. Chem.
Atomkernenergie
Kernenergie
Isotopentechnik
Int. I. Appl. Rad. and Isotopes

G. DIE ANWENDUNG DER STABILEN ISOTOPE

Für einen sich ständig erweiternden Kreis von Problemen auf fast allen Gebieten der Naturwissenschaften und der Technik sind die stabilen Isotope von großer Bedeutung.

Die Variationen der relativen Häufigkeit der stabilen Isotope einiger chemischer Elemente in ihren natürlichen Vorkommen geben wichtige Auskünfte über Naturvorgänge in vergangenen geologischen Zeiträumen und in der Gegenwart. In der anorganischen, der organischen und physikalischen Chemie, der Biologie, Agrikulturchemie, der Medizin usw. sind nach der Methode der Markierung chemischer Elemente durch stabile Isotope zahllose, bisher noch nicht lösbar gewesene Probleme mit einem verhältnismäßig geringen experimentellen Aufwand lösbar geworden. Probleme des chemischen Austauschs, der Reaktionskinetik, der chemischen Struktur, der Synthese, des Stofftransportes u.a. werden nach dieser Methode geklärt. Schwierige quantitative Analysen, auch Spurenanalysen, werden nach der Isotopenverdünnungsmethode ausgeführt.

Voraussetzung für die stabilisotope Markierung eines Elementes ist, daß dieses Element aus mindestens zwei stabilen Isotopen zusammengesetzt ist. Die stabilisotope Markierung eines solchen Elementes wird dadurch bewirkt, daß nach einem Verfahren der Isotopentrennung das seltenere stabile Isotop bis zu einem gewissen Grade angereichert wird, wodurch die chemischen Eigenschaften nur unwesentlich geändert werden, wohl aber sich dieses Element mit veränderter Isotopenzusammensetzung nach Verfahren der Isotopenanalyse von dem Element natürlicher Isotopenzusammensetzung unterscheiden läßt und somit markiert ist.

Die Arbeitsmethoden bei derartiger Anwendung der stabilen Isotope, wie die Darstellung markierter Verbindungen, die Ausführung des eigentlichen Experimentes und die Darstellung der Proben für die Isotopenanalyse, sind den normalen Methoden der Chemie sehr verwandt. Insbesondere werden sie nicht, wie bei Verwendung radioaktiver Isotope, durch Schutzmaßnahmen gegen die radioaktive Strahlung kompliziert.

Für die Messung der relativen Häufigkeit der stabilen Isotope, die Isotopenanalyse, stehen außer der universell anwendbaren Massenspektrometrie spezielle Verfahren für einige Elemente zur Verfügung, welche nur einen geringen experimentellen Aufwand erfordern. Diese Verfahren ermöglichen eine verbreitete Anwendung stabilisotop markierter Verbindungen in der Forschung.

§ 65. Die Darstellung der Isotopenzusammensetzung chemischer Elemente und Verbindungen

Die meisten chemischen Elemente stellen Gemische aus mehreren (bis zu 10) stabilen Isotopen dar. Von 21 chemischen Elementen ist nur je ein stabiler Atomkern bekannt.

Die Angabe der Nichtexistenz eines stabilen Isotops ist von relativem Charakter, da sie durch die Nachweisgrenze gegeben ist, welche zur Zeit etwa 10^{-4} % beträgt. Die relative Häufigkeit einiger stabiler Isotope ist sehr gering und in der Nähe dieser Nachweisgrenze gelegen, beispielsweise für D : 0,015%, He^3 : $1,3 \cdot 10^{-4}$ %, Ca^{46} : 0,003%, Ta^{180} : 0,012%.

In Tabelle 15 sind die chemischen Elemente nach der Anzahl ihrer stabilen Isotope geordnet. Sehr langlebige radioaktive Isotope, welche eine meßbare Häufigkeit be-

Tabelle 15. Zusammenstellung der chemischen Elemente nach der Zahl ihrer stabilen Isotope

Zahl der stabilen Isotope[1]									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Element									
Be	H	O	S	Ti	Ca	Mo	Cd	Xe	Sn
F	He	Ne	Cr	Ni	Se	Ru	Te		
Na	Li	Mg	Fe	Zn	Kr	Ba			
Al	B	Si	Sr	Ge	Pd	Nd			
P	C	Ar	Ce	Zr	Er	Sm			
Sc	N	K	Pb	W	Hf	Gd			
Mn	Cl				Pt	Dy			
Co	V					Yb			
As	Cu					Os			
Y	Ga					Hg			
Nb	Br								
Rh	Rb								
J	Ag								
Cs	In								
Pr	Sb								
Tb	La								
Ho	Eu								
Tm	Lu								
Au	Ta								
Bi	Re								
Th	Ir								
	Tl								
	U								

[1]) Natürliche radioaktive Isotope mit Halbwertszeiten über 10^8 a wurden hierbei mitgezählt, da auf sie die den stabilen Isotopen eigenen Methoden der Trennung und Analyse anzuwenden sind.

sitzen, sind hierbei mitgezählt worden. Die untere Grenze der Halbwertszeit wurde zu 10^8 a gewählt. Die in die Tabelle 15 mit aufgenommenen sehr langlebigen radioaktiven Isotope sind in Tabelle 16 zusammengestellt.

Bei dem heutigen Stande der radioaktiven Meßmethoden sind sehr kleine Aktivitäten, welche Halbwertszeiten von 10^{15} bis 10^{18} a entsprechen, noch nachweisbar. Die in Tabelle 16 angegebenen Halbwertszeiten lassen den kontinuierlichen Übergang von den radioaktiven zu den stabilen Isotopen erkennen.

Tabelle 16. Natürliche radioaktive Isotope großer Halbwertszeit

radioaktives Isotop	relative Häufigkeit des Isotops	Halbwertszeit des Zerfalls [a]	Kernreaktion	gebildetes Isotop
K^{40}	0,0119	$1{,}47 \cdot 10^9$	K-Einfang	Ar^{40}
			e^-	Ca^{40}
V^{50}	0,25	$4{,}8 \cdot 10^{14}$	K-Einfang	Ti^{50}
Rb^{87}	27,85	$5{,}0 \cdot 10^{10}$	e^-	Sr^{87}
In^{115}	95,67	$6 \cdot 10^{14}$	e^-	Sn^{115}
La^{138}	0,089	$1{,}1 \cdot 10^{11}$	K-Einfang	Ba^{138}
			e^-	Ce^{138}
Ce^{142}	11,07	$5 \cdot 10^{15}$	α	Ba^{138}
Nd^{144}	23,8	$5 \cdot 10^{15}$	α	Ce^{140}
Sm^{147}	15,1	$1{,}3 \cdot 10^{11}$	α	Nd^{143}
Gd^{152}	0,20	$\sim 10^{15}$	α	Sm^{148}
Lu^{176}	2,59	$2{,}2 \cdot 10^{10}$	e^-	Hf^{176}
Hf^{174}	0,163	$4{,}3 \cdot 10^{15}$	α	Yb^{170}
Ta^{180}	0,0123	$\sim 2{,}0 \cdot 10^{13}$	K-Einfang	Hf^{180}
			e^-	W^{180}
Re^{187}	62,93	$4 \cdot 10^{12}$	e^-	Os^{187}
Pt^{190}	0,0127	$5{,}9 \cdot 10^{11}$	α	Os^{186}
Pt^{192}	0,78	$\sim 10^{15}$	α	Os^{188}
Hg^{196}	0,146	$\sim 10^{15}$	α	Pt^{192}
Pb^{204}	$\leqq 1{,}65$	$1{,}4 \cdot 10^{17}$	α	Hg^{200}
Bi^{209}	100	$> 3 \cdot 10^{17}$	α	Tl^{205}
Die Ausgangs-Isotope der drei natürlichen radioaktiven Zerfallsreihen				
Th^{232}	100	$1{,}42 \cdot 10^{10}$	α	
U^{235}	0,72	$6{,}84 \cdot 10^8$	α	
U^{238}	99,27	$4{,}51 \cdot 10^9$	α	

In einer Probe seien insgesamt N Atome eines aus r verschiedenen Isotopen bestehenden Elements enthalten. Von diesen mögen N_1 Atome des ersten Isotops, N_2 solche des zweiten Isotops sein usw. Dann bezeichnen wir die Größen $c_1 = N_1/N$, $c_2 = N_2/N, \ldots, c_r = N_r/N$ als die Häufigkeiten der einzelnen Isotope. Durch die Angabe dieser Häufigkeiten wird die Zusammensetzung des Elements in der vorliegenden

Probe charakterisiert. Da die Zahlenwerte der Häufigkeiten ihrer Definition nach kleiner als Eins sind, ist es üblich, den hundertfachen Zahlenwert anzugeben und ihn als die Häufigkeit in Prozent zu bezeichnen. Beispielsweise hat das seltene Isotop N^{15} im atmosphärischen Stickstoff die Häufigkeit 0,00365, oder, was dasselbe bedeutet, es ist zu 0,365 Prozent im atmosphärischen Stickstoff enthalten.

Bei massenspektrometrischen Messungen kann man nicht unmittelbar die Häufigkeiten messen, sondern man bestimmt jeweils das *Verhältnis der Häufigkeiten* von zwei Isotopen. Kennt man die Häufigkeitsverhältnisse $V_{\nu 1} = N_\nu/N_1$ für alle Isotope in bezug auf eines von ihnen – in der Regel in bezug auf das häufigste –, so ergeben sich die Häufigkeiten der einzelnen Isotope aus den Beziehungen

$$c_1 : c_2 : \cdots : c_\nu = 1 : V_{21} : V_{31} : \cdots : V_{\nu 1}$$

und

$$\sum c_\nu = 1$$

zu

$$c_\nu = \frac{V_{\nu 1}}{1 + V_{21} + V_{31} + \cdots + V_{\nu 1}}.$$

Eine Größe, welche ebenfalls in manchen Fällen zur Charakterisierung der Isotopenzusammensetzung benutzt wird, ist die *Abweichung von der natürlichen Häufigkeit* $\Delta c = c - c^*$. Hierin bedeutet c die Häufigkeit eines bestimmten Isotops und c^* die Häufigkeit desselben Isotops bei der natürlichen Zusammensetzung des betreffenden Elements. Hier ist zu bedenken, daß die natürliche Häufigkeit je nach Herkunft des Materials etwas verschieden sein kann. Bei der Anwendung der Markierung mit stabilen Isotopen ist für c^* die Häufigkeit des betreffenden Isotops in der unmarkierten Substanz einzusetzen.

Enthält eine chemische Verbindung ein Element, welches aus verschiedenen Isotopen besteht, so gibt es verschiedene Möglichkeiten für die Isotopenzusammensetzung der Moleküle dieser Verbindung. Die Häufigkeit, mit welcher die verschiedenen möglichen Varianten des Moleküls auftreten, ist nur dann eindeutig durch die Häufigkeiten der Isotope des betreffenden Elements bestimmt, wenn zwischen den Molekülen ein *Isotopenaustausch* möglich ist, so daß sich ein *chemisches Gleichgewicht* einstellen kann.

Als Beispiel betrachten wir Wasser, welches an Deuterium angereichert ist. Für das Wassermolekül gibt es hier die drei möglichen Varianten H_2O, HDO und D_2O, wobei wir von der Existenz der seltenen Isotope des Sauerstoffs absehen. Es besteht zwischen den verschiedenen Molekülen ein Isotopenaustausch, wie er z.B. durch die Anwesenheit eines Katalysators gewährleistet werden kann. Bereits bei Abwesenheit eines Katalysators stellt sich das folgende Austauschgleichgewicht ein:

$$H_2O + D_2O \rightleftharpoons 2\,HDO.$$

Die Gleichgewichtskonstante K dieser Isotopenaustauschreaktion, ausgedrückt durch die Molenbrüche der isotopen Varianten des Wassers, ist gegeben durch

$$K = \frac{[x(HDO)]^2}{x(H_2O) \cdot x(D_2O)}.$$

Definitionsgemäß ist die Summe der Molenbrüche gleich 1:

$$x(H_2O) + x(HDO) + x(D_2O) = 1.$$

Bei einer Temperatur von 25 °C beträgt $K = 3{,}26$.

Durch Anwendung der in §§ 33 und 34 abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten für das Isotopenaustauschgleichgewicht erhält man für den *Molenbruch* des Moleküls HDO

$$x(HDO) = \frac{\sqrt{1 + 4Bx(D)[1 - x(D)]} - 1}{B} \tag{65.1}$$

mit

$$B = \frac{4 - K}{K}$$

und hieraus für die beiden anderen möglichen Moleküle die Molenbrüche

$$x(H_2O) = 1 - x(D) - 0{,}5\, x(HDO), \tag{65.2}$$

$$x(D_2O) = x(D) - 0{,}5\, x(HDO). \tag{65.3}$$

Vernachlässigt man den Isotopieeffekt, so hat man gemäß § 33 die Konstante $K = 4$ zu setzen und erhält die einfacheren Gleichungen

$$x(HDO) = 2x(D)[1 - x(D)], \quad x(H_2O) = [1 - x(D)]^2, \quad x(D_2O) = [x(D)]^2. \tag{65.4}$$

In Abb. 57 sind als ausgezogene Kurven die Molenbrüche gemäß den Gleichungen (65.1), (65.2), (65.3) als Funktion des Deuteriumgehaltes aufgetragen und als gestrichelte Kurven die entsprechenden Werte nach den Gleichungen (65.4). Man sieht, daß die Genauigkeit der Gleichungen (65.4) für praktische Zwecke in vielen Fällen ausreichen wird.

Schon beim Wasserstoff ist also der Einfluß des Isotopieeffektes auf die Gleichgewichtskonzentrationen in Molekülen mit verschiedener Isotopenzusammensetzung

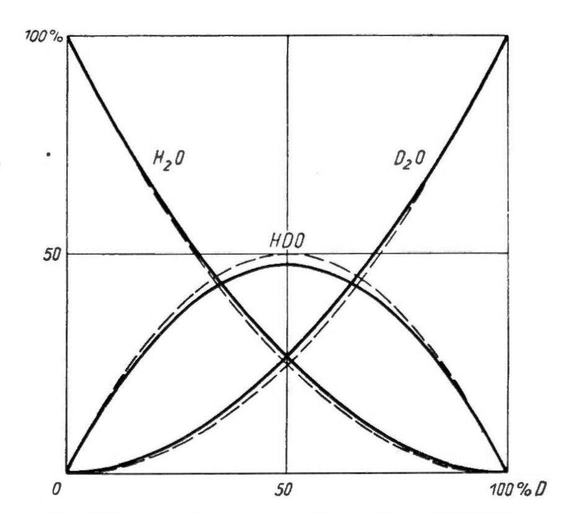


Abb. 57. Gleichgewichtskonzentrationen isotoper Wasserarten in Abhängigkeit von der relativen Häufigkeit des Deuteriums

gering. Bei allen anderen Elementen kann er in der Regel vernachlässigt werden; so würden z.B. die Molenbrüche für die Moleküle N^{14}_2, $N^{14}N^{15}$ und N^{15}_2 in ihrer Abhängigkeit von der Häufigkeit des Isotops N^{15} genau durch die gestrichelten Kurven in Abb. 57 dargestellt werden.

§ 66. Die Bedeutung der Isotopenzusammensetzung für physikalische Präzisions-Messungen. Isotopen-Standards

Da alle physikalischen und chemischen Eigenschaften, wenn auch meist nur in geringem Maße, durch die Isotopenzusammensetzung der Probe beeinflußt werden, haben Präzisionsmessungen von physikalischen Konstanten nur dann Sinn, wenn gleichzeitig die *Isotopenzusammensetzung* der betreffenden Substanz festgelegt wird. Besonders gilt dies für die zwei Substanzen, welche bei der Definition von physikalischen Grundeinheiten eine Rolle spielen, nämlich für das *Wasser* und für den *Sauerstoff*. Die Definition des Celsius-Grades der Temperatur ist auf den Gefrierpunkt und den Siedepunkt von Wasser gegründet, ebenso ist die Kalorie durch die Wärmekapazität des Wassers festgelegt. Auch das Volumen von 1 l ist als dasjenige von 1 kg Wasser definiert. Andererseits setzt die Definition des Begriffes Mol einen bestimmten Wert für die Dichte des Sauerstoffs unter Normalbedingungen voraus.

In all diesen Fällen müssen die gesetzlichen Definitionen durch eine Angabe über die Isotopenzusammensetzung des Wassers bzw. des Sauerstoffs ergänzt werden, wenn sie die betreffende Größe mit einer Genauigkeit definieren sollen, welche der praktisch erreichbaren Meßgenauigkeit entspricht. Es ist ein glücklicher Umstand, daß sowohl für das Oberflächen-Süßwasser als auch für den atmosphärischen Sauerstoff die Isotopenzusammensetzung nur außerordentlich wenig schwankt. Im Oberflächen-Süßwasser, also z.B. im Flußwasser oder im Leitungswasser, kann man für die Häufigkeit des Deuteriums mit dem Werte $(0{,}0148 \pm 0{,}002)$ % rechnen. Für die Häufigkeit der drei Isotope des Sauerstoffs im Sauerstoff der Atmosphäre gelten mit großer Genauigkeit die Häufigkeiten

$$O^{16}: 99{,}7587\,\%, \quad O^{17}: 0{,}0374\,\%, \quad O^{18}: 0{,}2039\,\%.$$

Das Oberflächen-Süßwasser und der atmosphärische Sauerstoff können daher als *Standards* für die Isotopenzusammensetzung des Wasserstoffs bzw. des Sauerstoffs benutzt werden.

Bei allen Anwendungen der stabilen Isotope kommt es darauf an, Abweichungen der Isotopenzusammensetzung von der normalen nachzuweisen oder zu messen. Das Verfahren wird also um so empfindlicher sein, je genauer die Isotopenzusammensetzung der Ausgangssubstanz festliegt. Aus diesem Grunde ist es erwünscht, von allen benutzten Elementen Standardsubstanzen mit genau festgelegter Isotopenzusammensetzung zur Verfügung zu haben.

Außer für Wasserstoff und Sauerstoff liegt auch für den *Stickstoff* eine solche Standardsubstanz im atmosphärischen Stickstoff vor, welcher mit großer Konstanz die Zusammensetzung N^{14}: 99,635%, N^{15}: 0,365% aufweist. Für die beiden anderen,

für die Anwendung der stabilen Isotope wichtigen Elemente Kohlenstoff und Schwefel dagegen ist kein natürliches Vorkommen bekannt, welches mit genügender Genauigkeit eine bestimmte Isotopenzusammensetzung garantiert. Hier wird es also in jedem Falle notwendig sein, die Isotopenzusammensetzung des Ausgangsmaterials durch Messung sorgfältig festzulegen. Grundsätzlich ist es möglich, durch Übereinkunft für jedes Element eine bestimmte Zusammensetzung als Normal festzulegen und durch Mischung von Substanzen verschiedener, aber bekannter Isotopenzusammensetzung einen Standard herzustellen, welcher dieser Übereinkunft entspricht. Von dieser Möglichkeit ist indessen noch kein Gebrauch gemacht worden.

§ 67. Verfahren der Isotopenanalyse

Das genaueste und auf alle Elemente des Periodischen Systems anwendbare Verfahren der Isotopenanalyse ist die *Massenspektrometrie*. Im Massenspektrometer (Bd. I) wird eine vollkommene Trennung der Ionen der Isotope eines chemischen Elements, aber auch isotoper Moleküle und isotoper Molekülbruchstücke in Form ihrer Ionen ausgeführt und gleichzeitig eine Intensitätsmessung der Ströme dieser isotopen Ionen vorgenommen. Aus der Größe dieser Ionenströme sind die relativen Häufigkeiten der Isotope zu berechnen.

Die Ionenerzeugung erfolgt in Ionenquellen verschiedenster Konstruktionen, die sich in zwei Hauptgruppen ordnen lassen, die für die Massenspektrometrie besonders geeignet sind. In den *Elektronenstoßionenquellen* werden Gase oder Dämpfe, die in die Ionenquelle eingelassen werden, bei einem Druck von etwa 10^{-6} Torr durch Elektronen mit einer Energie von 30 bis 100 eV ionisiert. Schwer flüchtige Stoffe werden aus elektrisch geheizten Öfchen oder von elektrisch geheizten Bändchen innerhalb der Ionenquelle verdampft und gleichfalls durch Elektronenstoß ionisiert. Der Ionenbildungsvorgang in den sog. *thermischen Ionenquellen* beruht darauf, daß ein Atom von der heißen Oberfläche einer Elektrode dann als Ion abgedampft wird, wenn seine Ionisierungsarbeit kleiner ist als die Austrittsarbeit eines Elektrons aus der Oberfläche der Elektrode. Nach diesem Prinzip können die Ionen nur einer kleinen Zahl von chemischen Elementen erhalten werden, deren Ionisierungsarbeit hinreichend klein ist.

Systeme von isotopen Ionen, die sich für die Isotopenanalyse eignen, sind beispielsweise

$H_2^+ - (HD)^+$ aus elementarem Wasserstoff,

$(B^{10}F_2)^+ - (B^{11}F_2)^+$ aus BF_3-Dampf,

$(C^{12}O_2^{16})^+ - (C^{13}O_2^{16})^+$ aus CO_2,

$(N_2^{14})^+ - (N^{14}N^{15})^+$ aus elementarem Stickstoff,

$(O_2^{16})^+ - (O^{16}O^{17})^+ - (O^{16}O^{18})^+$ aus elementarem Sauerstoff,

$(C^{12}O_2^{16})^+ - (C^{12}O^{16}O^{18})^+$ aus CO_2,

$(Ne^{20})^+ - (Ne^{21})^+ - (Ne^{22})^+$ aus Ne.

Orientierungswerte für die bei der massenspektrometrischen Isotopenanalyse an einigen leichten chemischen Elementen erreichbaren *relativen Meßfehler* sind in Tabelle 17 zusammengestellt. Die Größe der relativen Meßfehler wird wesentlich durch den experimentellen und zeitlichen Aufwand bestimmt. Die unter *I* angegebenen relativen Meßfehler beziehen sich auf Massenspektrometer höchster Präzision, in welchen die beiden Strahlen isotoper Ionen gleichzeitig durch zwei Auffängerspalte erfaßt werden und ihre Intensitäten durch eine Kompensationsmessung verglichen werden können. Aus zwei vollständigen Gaseinlaß-Systemen werden abwechselnd das als Standard dienende Gas und das zu analysierende Gas in das Massenspektrometer eingelassen. Die unter *II* angegebenen relativen Meßfehler beziehen sich auf sehr sorgfältige Präzisionsmessungen mit bedeutendem Zeitaufwand an einem Massenspektrometer, welches nur einen Auffängerspalt und ein einfaches Gaseinlaß-System besitzt. Die unter *III* angegebenen relativen Meßfehler beziehen sich auf Serienmessungen an einem Massenspektrometer mit einem Auffängerspalt und einem einfachen Gaseinlaß-System.

Tabelle 17.

Der relative Meßfehler massenspektrometrischer Isotopenanalysen an einigen chemischen Elementen im Bereich der natürlichen Isotopenzusammensetzung

Element	natürliches Häufigkeitsverhältnis der stabilen Isotope	relativer Meßfehler in Prozent		
		I	*II*	*III*
Wasserstoff	$H/D \approx 6700$	$\pm$ 0,1	$\pm$ 1	$\pm$ 3
Kohlenstoff	$C^{12}/C^{13} \approx 90$	$\pm$ 0,05	$\pm$ 0,5	$\pm$ 1
Stickstoff	$N^{14}/N^{15} \approx 275$	$\pm$ 0,02	$\pm$ 0,2	$\pm$ 1
Sauerstoff	$O^{16}/O^{18} \approx 500$	$\pm$ 0,02	$\pm$ 0,2	$\pm$ 1

Industrielle Massenspektrometer stehen in verschiedenen Ausführungsformen mit verschiedenen austauschbaren Ionenquellen zur Verfügung. Das Auflösungsvermögen der meisten Geräte ist ausreichend, um an allen chemischen Elementen Isotopenanalysen zu ermöglichen. Die zunehmende Bedeutung der stabilen Isotope – insbesondere der leichter Elemente – wird bereits durch die Entwicklung weniger kostspieliger Massenspektrometer berücksichtigt, welche bei kleinerem Auflösungsvermögen für die Isotopenanalysen an den leichten Elementen bestimmt sind. Zur näheren Information über die massenspektrometrische Isotopenanalyse sei auf die Spezialliteratur hingewiesen.

Eine verbreitete Anwendung stabiler Isotope wäre allerdings nicht möglich, wenn allein durch die Massenspektrometrie mit ihren sehr kostspieligen Geräten die Ausführung von Isotopenanalysen möglich wäre. Aus der Notwendigkeit heraus wurde eine Reihe von Verfahren zur Isotopenanalyse – insbesondere an den leichten Elementen – entwickelt, welche mit einem wesentlich geringeren experimentellen Aufwand verbunden sind. Derartigen Verfahren kommt daher eine sehr große Bedeutung zu.

Bei den meisten dieser Verfahren wird aus der gemessenen Größe einer *Stoffeigenschaft* auf die Isotopenzusammensetzung geschlossen. So sind Isotopenanalysen möglich durch Messung der Flüssigkeitsdichte (H_2O auf D und O^{18}), der Gasdichte, der Wärmeleitfähigkeit, des optischen Brechungskoeffizienten, der Schallgeschwindigkeit, des Sättigungsdampfdruckes.

Da in allen Fällen die Abhängigkeit dieser Größen von der Isotopenzusammensetzung nur klein ist, werden allgemein *Differenzmessungen* durch den Vergleich des Stoffes mit unbekannter Isotopenzusammensetzung mit demselben Stoff bekannter, meist natürlicher Isotopenzusammensetzung ausgeführt. Die Ausführung der eigentlichen Messungen ist zumeist weder kompliziert noch zeitraubend. Die größte Mühe verursachen die vorbereitenden Arbeiten zur Reinigung der Stoffe, da die Isotopenanalysen nur an den extrem reinen Stoffen ausgeführt werden können. Bei den Arbeiten zur Reinigung der Stoffe ist auch darauf zu achten, daß durch diese keine unkontrollierbaren Veränderungen in der Isotopenzusammensetzung hervorgerufen werden.

Nur die Edelgase liegen grundsätzlich einatomig, verbindungsfrei vor. Häufiger tritt der Fall ein, daß das zu untersuchende Element mit sich selbst chemisch gebunden – wie z. B. N_2 oder O_2 – auftritt. Am häufigsten sind die Fälle, in denen dasjenige chemische Element, an welchem die Isotopenanalyse auszuführen ist, mit einem anderen chemischen Element verbunden vorliegt. In seltenen günstigen Fällen kann dieses zweite Element ein solches sein, welches selbst nur aus einem einzigen stabilen Isotop besteht. So sind Isotopenanalysen am Bor in Form seiner Verbindung BF_3 durch Messung der Differenz der Sättigungsdampfdrücke von BF_3 normaler Isotopenzusammensetzung und BF_3, in dem beispielsweise das stabile Isotop B^{10} angereichert ist, möglich. Da das Element Fluor nur ein stabiles Isotop F^{19} besitzt, ist eine Auswertung in bezug auf die relativen Häufigkeiten der stabilen Isotope B^{10} und B^{11} sehr einfach durchzuführen.

Ein Verfahren, welches besonders für die Bestimmung der Isotopenzusammensetzung von Wasserstoff oder von Sauerstoff im Wasser sehr geeignet ist, ist die *Densimetrie*, d.h. die Messung der *Dichte*. Weicht entweder für D oder für O^{18} die Häufigkeit von der Häufigkeit im Standardwasser ab, so ergibt sich eine entsprechende Abweichung der Dichte von der Dichte des Standardwassers. Als Maß für diese Abweichung wird die Größe $1\,\gamma = 10^{-6}$ g/cm³ benutzt. Eine Zunahme der Dichte um $1\,\gamma$ entspricht im Falle des Wasserstoffs einer Zunahme der Häufigkeit des Deuteriums um den Betrag $9{,}3 \cdot 10^{-4}\%$. Da die Häufigkeit des Deuteriums im Standardwasser 0,0147% beträgt, so bedeutet dies eine relative Zunahme der Deuteriumhäufigkeit um 6,1%. Im Falle des Sauerstoffs bedeutet $1\,\gamma$ eine Zunahme der Häufigkeit des O^{18} um den Betrag $8{,}7 \cdot 10^{-4}\%$. Gegenüber der Häufigkeit im Standardwasser bedeutet dies eine relative Zunahme um 0,46%.

Ist in einer Probe die Isotopenzusammensetzung sowohl des Wasserstoffs als auch des Sauerstoffs verändert, so ist es natürlich nicht möglich, allein durch eine Dichtemessung die Zusammensetzung zu ermitteln. Beispielsweise wurde bei Isotopenanalysen im Wasser des Schwarzen Meeres festgestellt, daß die Dichte des Wassers an der Meeresoberfläche und in einer Tiefe von 1700 m nahezu gleich war.

Trotzdem erwies sich die Isotopenzusammensetzung dieser beiden Wasserarten als völlig verschieden. Im Oberflächenwasser war die Häufigkeit gegenüber dem Standardwasser bei D um 5,2% und bei O^{18} um 1,4% erhöht. Das Tiefenwasser dagegen zeigte für D eine Erniedrigung um 13,7% und für O^{18} eine Erhöhung um 3,6%. Um in solchen Fällen die Isotopenzusammensetzung beider Elemente zu bestimmen, kann man zur densimetrischen Messung noch eine interferometrische Messung hinzunehmen. Wie Tabelle 18 zeigt, ist nämlich der Brechungsindex einer Änderung der Häufigkeit von D gegenüber wesentlich empfindlicher als gegenüber einer Änderung der relativen Häufigkeit von O^{18}, so daß sogar in erster Näherung der Einfluß von O^{18} vernachlässigt werden kann. Durch eine Kombination von densimetrischer und interferometrischer Messung können beide Häufigkeiten gemessen werden.

Tabelle 18. Verhältnisse der Dichten und Differenzen der Brechungsindizes isotoper Varianten des Wassers

bei 25 °C	$d_{D_2O}/d_{H_2O} = 1{,}10772 \pm 0{,}00002$
	$d_{H_2O^{18}}/d_{H_2O} = 1{,}1134$
	$d_{H_2O^{16}}/d_{H_2O} = 1{,}057$
für 5893 Å	$n_{H_2O} - n_{D_2O} = 0{,}004687$
bei 20°C	$n_{H_2O^{18}} - n_{H_2O} = 0{,}00024 \pm 0{,}00008$

Kommt es entweder nur auf den Wasserstoff oder nur auf den Sauerstoff an, so kann man vor der Ausführung der densimetrischen Messung dafür sorgen, daß die Isotopenzusammensetzung des jeweils anderen Elementes normalisiert wird. Eine solche Normalisierung läßt sich durch Ionenaustausch mit geeigneten Verbindungen durchführen. Eine Normalisierung des Wassers in bezug auf die Isotopenzusammensetzung des Sauerstoffs wird beispielsweise dadurch erreicht, daß man durch das Wasser einen Strom trockenen Kohlendioxyds perlen läßt. Hierbei erfolgt ein Isotopenaustausch nach dem Schema

$$H_2O^{18} + CO_2^{16} \rightleftarrows H_2O^{16} + CO^{16}O^{18},$$

wofür

$$K_{0°C} = 2{,}030.$$

(Der Isotopenaustausch erfolgt über die dissoziierte Form des im Wasser gelösten Kohlendioxyds.)

In der Wasserprobe wird eine Einstellung der relativen Häufigkeit des stabilen Isotops O^{18} auf den Wert dieser Größe im Standard-Wasser bewirkt, da das CO_2 im allgemeinen eine Häufigkeit des stabilen Isotops O^{18} aufweist, welche dem Austauschgleichgewicht gegenüber frischem Oberflächen-Süßwasser entspricht. Man geht in dieser Hinsicht vollkommen sicher, wenn man das CO_2 vor seiner Verwendung zur Normalisierung der relativen Häufigkeit des stabilen Isotops O^{18} in einer Wasserprobe durch eine größere Menge frischen Oberflächen-Süßwassers leitet.

Für die praktische Durchführung der Densimetrie hat die Anwendung eines Pyknometers den Nachteil, daß eine erhebliche Wassermenge von etwa 25 cm³ erforderlich

ist und trotzdem mit einem Meßfehler von etwa 10 γ gerechnet werden muß. Ein häufig und in verschiedenen Varianten angewendetes Verfahren ist die Schwimmermethode für die Isotopenanalyse von Wasser. Ein Schwimmer aus Quarz (Abb. 58a) ist derart hergestellt, daß sein Auftrieb im Standardwasser bei einer Temperatur von etwa 25 °C nahezu Null ist. Der Schwimmer wird sowohl im zu analysierenden Wasser wie im Standardwasser beobachtet. Unter Ausnutzung der Temperaturabhängigkeit der Dichte des Wassers erreicht man bei verschiedenen Temperaturen des Wassers verschiedene Geschwindigkeiten des Steigens und Sinkens des Schwimmers. Die sog. Schwebetemperatur, d.h. diejenige Temperatur, bei welcher sich der Schwimmer im Schwebezustand befinden würde, wird durch Interpolation in einer graphischen Darstellung, in der die Temperatur gegen die Geschwindigkeit des Schwimmers aufgetragen ist, ermittelt.

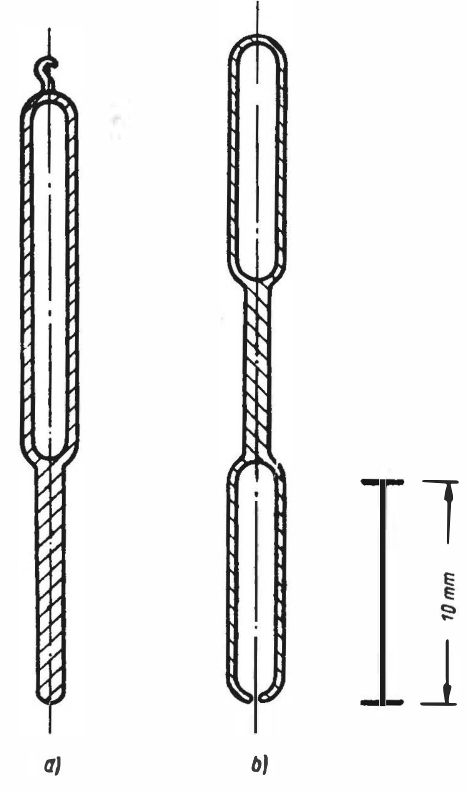


Abb. 58. Typische Schwimmer für die densimetrische Isotopenanalyse am Wasser

Im Standardwasser sei die Schwebetemperatur des Schwimmers t_{St} und in der zu analysierenden Probe t_{pr}. Bei der in dieser prinzipiellen Darstellung der Methode erlaubten Vernachlässigung der Volumenänderung des Quarz-Schwimmers folgt, daß die Dichte des Standardwassers bei der Temperatur t_{St} gleich der Dichte der zu analysierenden Probe bei der Temperatur t_{pr} ist:

$$d_{t_{St}}^{\text{Standard}} = d_{t_{pr}}^{\text{Probe}}. \qquad (67.1)$$

Die Dichte des zu analysierenden Wassers und die Dichte des Standard-Wassers können sich bei derselben Temperatur t_{pr} nur auf Grund ihrer verschiedenen Isotopenzusammensetzung unterscheiden. Dieser Unterschied Δd bei der Temperatur t_{pr} ist gegeben durch

$$\Delta d = d_{t_{pr}}^{\text{Probe}} - d_{t_{pr}}^{\text{Standard}} \qquad (67.2)$$

und wegen (67.1)

$$\Delta d = d_{t_{St}}^{\text{Standard}} - d_{t_{pr}}^{\text{Standard}}. \qquad (67.3)$$

Δd ist also berechenbar aus der bekannten Temperaturabhängigkeit der Dichte des Standardwassers (frischem Oberflächen-Süßwasser) und der Temperaturdifferenz $t_{pr} - t_{St}$:

$$\Delta d = \alpha(t_{pr} - t_{St}). \qquad (67.4)$$

Der Zusammenhang zwischen der Dichteänderung des Wassers und der Änderung der relativen Häufigkeit der stabilen Isotope des Wasserstoffs und Sauerstoffs ist bereits oben angegeben. Der Variationsbereich der Temperatur ist max. 1,5 °C. Die Schwebetemperatur kann auf etwa $2 \cdot 10^{-3}$ °C genau ermittelt werden, was einem Fehler von 0,5 γ oder 0,0005% D entspricht. Durch einen größeren Aufwand läßt sich der Meßfehler auf 0,1 γ entsprechend 0,0001% D verringern. Die eigentliche Begrenzung in der Meßgenauigkeit der Schwimmer-Methode ist allerdings in der Reinigung des Wassers zu sehen.

Während die im vorhergehenden beschriebene Schwimmer-Methode in ihren verschiedenen Varianten eine verhältnismäßig große Wassermenge von 3 bis 40 ml erfordert, wird für die sog. Mikro-Schwimmer-Methode nur eine sehr geringe Wassermenge von etwa 0,05 ml benötigt. Der gleichfalls aus Quarz gefertigte Schwimmer (Abb. 58b) enthält am unteren Ende eine nach unten offene Kammer, in die das Standard-Wasser bzw. die zu analysierende Wasserprobe eingebracht werden. Die Bewegungen des Schwimmers werden im Standardwasser bei verschiedenen Temperaturen beobachtet und wie bei der normalen Schwimmer-Methode die Schwebetemperaturen ermittelt. Eine Eichung mit einer Wasserprobe bekannter erhöhter relativer Häufigkeit des Deuteriums ist erforderlich.

Eine Beeinflussung des Auftriebs des Schwimmers kann auch unter Ausnutzung der Kompressibilität des Wassers durch Anwendung verschiedener Größen des Luftdrucks auf das Wasser erreicht werden. Auch die Wirkung des Magnetfeldes einer stromdurchflossenen Spule auf einen kleinen, im Schwimmer eingeschmolzenen Permanentmagneten wurde angewendet. Auch derartige Anordnungen bedürfen der Eichung mit Wasserproben bekannter Isotopenzusammensetzung.

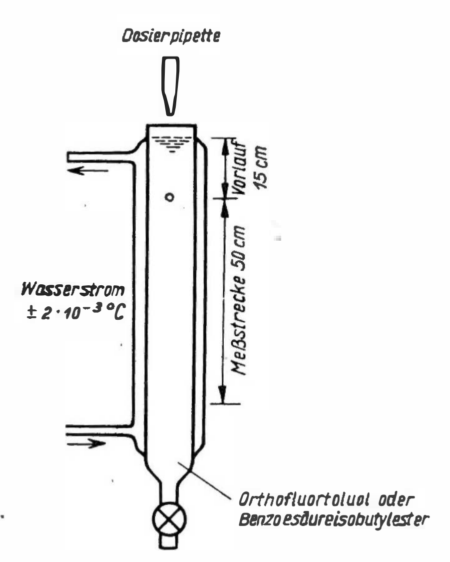


Abb. 59. Schema der Tropfenfallmethode

Eine bewährte und oft zur Anwendung kommende densimetrische Methode für die Isotopenanalyse am Wasser ist die Tropfenfallmethode. Die Methode zeichnet sich aus durch einen relativ geringen experimentellen Aufwand, eine geringe Menge von nur 0,05 ml des für eine Analyse benötigten Wassers und einen speziell für die Anwendung der stabilisotop markierten Elemente Wasserstoff und Sauerstoff in vielen Fällen hinreichend kleinen Meßfehler von $\pm 5\,\gamma$ entsprechend 0,005% D.

In einem senkrecht stehenden Glasrohr (Abb. 59) befindet sich eine mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit, das Fallmedium, dessen Dichte ein wenig kleiner ist als die Dichte der Wasserproben, an welchen die Isotopenanalyse auszuführen ist. Das Fallrohr mit dem darin befindlichen Fallmedium ist von einem Wassermantel um-

geben, der an eine Thermostatenanordnung angeschlossen ist, welche eine Temperaturkonstanz von $\pm 2 \cdot 10^{-3}$°C gewährleisten muß. Eine derartige Temperaturkonstanz ist bei der Verwendung von zwei handelsüblichen Thermostaten erreichbar.

Dicht unter der Oberfläche des Fallmediums wird mit Hilfe einer Dosier-Pipette ein Tropfen des zu analysierenden Wassers von genau reproduzierbarer Größe gebildet, welcher sich bei dem Herausheben der Pipette aus dem Fallmedium vom Pipettenende ablöst und in dem Fallmedium langsam und mit konstanter Geschwindigkeit fällt. Diese Geschwindigkeit ist dem Unterschied der Dichten des Wassers und des Fallmediums annähernd proportional. Die Zeit zwischen dem Passieren zweier Marken am Fallrohr, die in einem Abstande von etwa 50 cm angebracht sind, wird gemessen und ergibt an Hand einer Eichkurve die relative Häufigkeit der Isotope D bzw. O^{18} im untersuchten Wasser.

Die Eichkurve wird mit Hilfe sehr verdünnter wäßriger Lösungen von beispielsweise K_2SO_4 oder Wasserproben erhöhter bekannter relativer Häufigkeit des D oder des O^{18} aufgestellt. Von verschiedenen bisher benutzten Fallmedien hat sich als besonders geeignet Benzoesäureisobutylester erwiesen, dessen große Beständigkeit nur in großen zeitlichen Abständen von etwa $\frac{1}{2}$ Jahr eine Nacheichung erforderlich macht.

Im Bereich größter Meßgenauigkeit, nämlich einer relativen Häufigkeit des Deuteriums von 2%, bedeutet der oben bereits erwähnte absolute Fehler von 0,5 γ oder 0,005% D einen relativen Fehler in der Deuteriumbestimmung von nur 0,3%.

Der Meßbereich solcher Methoden wie die Schwimmer-Methode und die Tropfenfallmethode ist beschränkt. Extrem verschiedene D- oder O^{18}-Konzentrationen können dadurch erfaßt werden, daß man hochkonzentrierte Proben durch den Zusatz von Standardwasser in definierter Weise verdünnt.

Die Abhängigkeit der *Dichte und der Wärmeleitfähigkeit der Gase* von ihrer Isotopenzusammensetzung wurde vielfach zur Isotopenanalyse ausgenutzt. Verschiedene Konstruktionen von Gaswaagen und Wärmeleitungsmeßzellen sind in der Literatur beschrieben worden. Zur näheren Information über Einzelheiten der erwähnten Verfahren sei auf die ausführliche Spezialliteratur hingewiesen. Auch die *Schmelzpunktbestimmung* am Wasser hat sich als geeignet für eine Isotopenanalyse am Wasser erwiesen. Der Schmelzpunkt des schweren Wassers von 3,98°C ist merklich vom Schmelzpunkt des natürlichen Wassers von $\equiv$ 0°C abweichend. Der absolute Meßfehler dieser Methode beträgt 0,15% D.

Auch die *optische Spektrographie* dient in zunehmendem Umfange der Isotopenanalyse an einigen chemischen Elementen. Die Abstände korrespondierender Spektrallinien der Isotope im Atomspektrum eines chemischen Elements oder in den Bandenspektren solcher Moleküle, in denen mindestens ein chemisches Element aus mehreren Isotopen zusammengesetzt ist, sind in vielen Fällen hinreichend groß, daß Isotopenanalysen durch den Vergleich der Intensitäten isotoper Spektrallinien mit handelsüblicher Prismen-Spektrographie ausgeführt werden können. Die Isotopieverschiebungen von Spektrallinien, welche bei den leichten Elementen auf der Mitbewegung der Atomkerne beruhen, nehmen mit steigendem Atomgewicht schnell ab. Für das Atomspektrum des Wasserstoffs sind die Abstände der korrespondierenden Linien seiner Isotope wegen des sehr großen relativen Massenunterschiedes beträchtlich.

In Tabelle 19 sind die Isotopieverschiebungen der Balmer-Linien zusammengestellt. Für die spektrographische Isotopenanalyse am Wasserstoff werden die Linien H_α, D_α und gegebenenfalls T_α benutzt.

Tabelle 19. Isotopieverschiebungen der Balmer-Linien

	λ_H [Å]	$\lambda_H - \lambda_D$ [Å]	$\lambda_H - \lambda_T$ [Å]
α	6562,8	1,8	2,4
β	4861,3	1,3	1,8
γ	4340,5	1,2	1,6
δ	4101,7	1,1	1,5

Für die Rydberg-Konstante R_M, welche für das Spektrum eines aus einem Kern der Masse M und einem Elektron der Masse m bestehenden Atoms oder Ions maßgebend ist, gilt bekanntlich

$$R_M = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3 c\left(1 + \frac{m}{M}\right)}.$$

Der Einfluß der Kernmasse M – und damit auch der Isotopieeffekt – nimmt also mit zunehmendem Atomgewicht schnell ab (vgl. Bd. I, S. 27 und 46).

Bei den schweren Atomkernen treten wiederum Isotopieverschiebungen in den Atomspektren auf (vgl. Bd. I, S. 46), die beispielsweise im Falle des Urans so bedeutend sind, daß an diesem Element Isotopenanalysen mit handelsüblichen Spektrographen auszuführen sind.

Die Isotopieverschiebungen in den Bandenspektren isotoper Moleküle sind bedeutend größer und werden beispielsweise für die spektrographische Isotopenanalyse an den Elementen Lithium, Kohlenstoff und Stickstoff ausgenutzt. Auch diese Isotopenanalysen können mit handelsüblichen Prismen-Spektrographen ausgeführt werden.

Die bandenspektrographische Isotopenanalyse am Stickstoff verdient deshalb besondere Beachtung, weil hiermit eine relativ einfache und ausgereifte Methode für die Isotopenanalyse an diesem, insbesondere für die belebte Natur so außerordentlich wichtigen Element vorliegt, dessen stabilisotope Markierung die Lösung einer Vielzahl von interessanten und wichtigen Problemen ermöglicht.

Elementarer Stickstoff wird in einer abgeschmolzenen Entladungsröhre bei einem Fülldruck von etwa 5 Torr mit einem Hochfrequenzsender zu einer elektrodenlosen Gasentladung angeregt. Das Spektrum des von der Gasentladung erzeugten Lichtes wird mit einem Quarz-Spektrographen photographiert und über die Schwärzungen isotoper Bandenköpfe in einer ultravioletten Schwingungsbande auf die Isotopenzusammensetzung des untersuchten Stickstoffs geschlossen.

In Tabelle 20 sind die Wellenlängen der isotopen Bandenköpfe zweier Banden dargestellt, die für diese Methode benutzt werden. Bei der 1,0-Bande liegt der Bandenkopf, der dem Molekül $N^{14}N^{15}$ zukommt, frei, so daß diese Bande für die Bestim-

mung relativer Häufigkeiten des stabilen Isotops N^{15} bis max. 50% geeignet ist. Umgekehrt liegt bei der 0,1-Bande der Bandenkopf, der dem Molekül N_2^{14} zukommt, frei, so daß diese Bande für Isotopenanalysen am Stickstoff mit einer relativen Häufigkeit des stabilen Isotops N^{15} von über 50% zu verwenden ist. Zum Vergleich

Tabelle 20.
Isotopieverschiebungen am Übergang 1,0 und 0,1 im zweiten positiven System des Stickstoffs
($\nu_e = 29\,670{,}6\ \mathrm{cm}^{-1}$)

Isotope Moleküle	1,0-Bande Bandenkopf [Å]	0,1-Bande Bandenkopf [Å]
$N^{14}N^{14}$	3159	3577
$N^{14}N^{15}$	3162	3573
$N^{15}N^{15}$	3165	3569
	zu benutzen für $N^{15} < 50\%$	zu benutzen für $N^{15} > 50\%$

der Intensitäten der isotopen Bandenköpfe werden Spektralaufnahmen mit verschiedenen Belichtungszeiten ausgeführt, die so gewählt sind, daß in Aufnahmen kurzer Belichtungszeit der intensitätsstarke Bandenkopf ungefähr dieselbe Schwärzung erhält wie in Aufnahmen langer Belichtungszeit der intensitätsschwache Bandenkopf. Zur Bestimmung der Schwärzungen wird ein Mikrophotometer benutzt. Durch Interpolation und eine Berechnung, welche mit Rücksicht auf die meist sehr verschiedenen Belichtungszeiten auch den Schwarzschild-Exponenten einbeziehen muß, erhält man das Verhältnis der Intensitäten der Bandenköpfe und aus diesem das Verhältnis der relativen Häufigkeiten der Stickstoff-Isotope und daraus auch die relativen Häufigkeiten selbst.

Die Methode läßt sich durch Benutzung eines 10-Stufenfilters vor dem Spalt des Spektrographen wesentlich vereinfachen und verbessern. Nach dieser Methode ist für eine Isotopenanalyse nur eine einzige Spektralaufnahme erforderlich, in der die Variation der Belichtungszeit durch die Abstufung der Durchlässigkeit des Stufenfilters ersetzt ist. Daß nur eine Spektralaufnahme für eine Analyse notwendig ist, bringt als wesentliche Vorteile mit sich, daß der zeitliche Aufwand beträchtlich verringert wird, daß eine zeitliche Inkonstanz der Helligkeit der Gasentladung ohne Einfluß ist und daß die Berücksichtigung des Schwarzschild-Exponenten entfällt, welcher gleichfalls eine gewisse Unsicherheit in die Auswertung nach der ersten Methode bringt.

In einer anderen Variante der Methode wird auf die photographische Platte verzichtet und eine direkte photoelektrische Bestimmung der Intensitäten der isotopen Bandenköpfe vorgenommen. Hierzu wird in der Bildebene der Spektrographen ein optischer Spalt automatisch langsam im Bereich der auszumessenden Bandenköpfe hin- und herbewegt. Das durch den Spalt hindurchfallende Licht trifft auf einen Photoelektronenvervielfacher, der über einen Verstärker an einen Kompensographen angeschlossen ist. Aus den Angaben der Registrierkurven werden die relativen Häufigkeiten der stabilen Isotope des Stickstoffs berechnet.

Die bandenspektrographische Isotopenanalyse am Stickstoff läßt sich im Bereich natürlicher Isotopenzusammensetzung mit einem relativen Fehler von $\pm$ 5% und bei einer erhöhten Häufigkeit des N^{15} mit einem relativen Fehler von $\pm$ 2% ausführen. Für eine Isotopenanalyse wird nur die bemerkenswert kleine Menge von 0,05 mg N_2 benötigt, was als bedeutender Vorteil der Methode anzusehen ist.

Die *Infrarotabsorptionsspektrometrie* kann gleichfalls mit Erfolg zur Isotopenanalyse benutzt werden. So läßt sich die Bestimmung der relativen Häufigkeit des Deuteriums im schweren Wasser oder – mit anderen Worten – die Bestimmung des restlichen leichten Wasserstoffs im schweren Wasser mit sehr großer Genauigkeit ausführen. Diese Methode beruht auf der Messung der Absorption im Bereich der Valenzschwingung der Bindung H—O im Molekül HOD bei 2,95 μm. Eine Messung der relativen Häufigkeit des Deuteriums über 99,5% läßt sich hiernach mit einem Fehler von $\pm 3 \cdot 10^{-3}$ % ausführen. Die Manipulationen sind verhältnismäßig einfach, und der Zeitaufwand von 6 bis 7 min für eine Analyse ist bei Vorliegen der notwendigen Eichkurven sehr gering.

Als Beispiel dafür, daß auch eine für eines der stabilen Isotope eines chemischen Elements spezifische *Kernreaktion* zur Isotopenanalyse ausgenutzt werden kann, sei auf die Bestimmung des Deuteriumgehaltes im Wasser hingewiesen. Das Wasser wird mit γ-Strahlen einer Energie von mindestens 2,23 MeV bestrahlt. Die Anzahl der nach der Kernreaktion

$$D + \gamma \rightarrow H + n$$

gebildeten Neutronen ist der relativen Häufigkeit des Deuteriums in der bestrahlten Wasserprobe proportional. Im Bereich von 0,1% D beträgt der relative Meßfehler $\pm$ 2%.

Isotopenanalysen am Bor können gleichfalls nach einer kernphysikalischen Methode ausgeführt werden. Eine $MnSO_4$-Lösung wird durch Bestrahlung mit thermischen Neutronen aktiviert. Es wird das radioaktive Isotop Mn^{56} gebildet, welches durch die Emission von β^--Teilchen in das stabile Isotop Fe^{56} bei einer Halbwertszeit von 2,58 h übergeht:

$$Mn^{55} + n - \gamma \rightarrow Mn^{56} \rightarrow Fe^{56} + \beta^-.$$

Die Aktivität der bestrahlten $MnSO_4$-Lösung wird in einem Flüssigkeitszählrohr bestimmt. Setzt man der $MnSO_4$-Lösung vor ihrer Bestrahlung Bor in Form einer wasserlöslichen Verbindung wie Borsäure zu, so wird bei der Bestrahlung ein Teil der Neutronen vom Bor absorbiert und trägt nicht zur Aktivierung des Mangans bei, so daß nur eine geringere Aktivität erreicht wird. Der große Wirkungsquerschnitt des Bors für die Absorption thermischer Neutronen ist in erster Linie eine Eigenschaft des Isotops B^{10} ($\sigma_{abs} = 39\,906$), die Absorption thermischer Neutronen durch das Isotop B^{11} ist vernachlässigbar klein ($\sigma_{abs} < 50$ mbarn).

Eine Eichung wird mit bekannten Mengen Bor natürlicher, massenspektrometrisch kontrollierter Isotopenzusammensetzung ausgeführt, wobei man die Zahl der Impulse pro Zeiteinheit als Funktion der zugesetzten Menge B^{10} aufnimmt. Aus der Zahl der Impulse pro Zeiteinheit, die man bei Zugabe einer bekannten Menge Bor unbekannter Isotopenzusammensetzung erhält, kann unter Benutzung der Eichkurve die relative Häufigkeit des Isotops B^{10} in der Probe leicht errechnet werden.

Auch am Sauerstoff sind Isotopenanalysen durch eine Aktivierungsanalyse ausführbar, die auf einer für das stabile Isotop O^{18} spezifischen Kernreaktion beruhen. Durch die in einem Zyklotron ausführbare Bestrahlung des Sauerstoffs mit Protonen (etwa 4 MeV) wird das radioaktive Isotop des Fluors F^{18} gebildet, welches mit einer Halbwertszeit von 112 min unter Emission eines Positrons in das stabile Isotop des Sauerstoffs O^{18} übergeht:

$$O^{18} + p - n \rightarrow F^{18} \rightarrow O^{18} + \beta^{+}.$$

Aus dem Verhältnis der spezifischen Aktivität bestrahlter Sauerstoffproben mit natürlicher und damit bekannter Isotopenzusammensetzung zur spezifischen Aktivität solcher Proben eines Sauerstoffs mit unbekannter Isotopenzusammensetzung wird auf die gesuchte relative Häufigkeit des stabilen Isotops O^{18} geschlossen.

Es ist mit Nachdruck auf eine Fehlerquelle hinzuweisen, mit der alle bisher erwähnten Verfahren der Isotopenanalytik in der einen oder anderen Weise behaftet sind. Dies ist der sog. *Nachwirkungsfehler* (*Memory-Effekt*), bei dessen Nichtbeachtung grobe Fehler in den Ergebnissen der Isotopenanalysen auftreten können. Mit Nachwirkungsfehler wird die Erscheinung bezeichnet, daß eine Isotopenanalyse u. U. nicht die wahre Isotopenzusammensetzung der gemessenen Probe ergibt, sondern ein Ergebnis, welches in Richtung auf die Isotopenzusammensetzung einer vorher gemessenen Probe verändert ist. Dies hat seine Ursache darin, daß das Gerät, welches der Isotopenanalyse dient, noch Spuren der vorhergehenden Probe, ja sogar mehrerer vorhergehender Proben enthält, welche die Isotopenzusammensetzung der zu analysierenden Probe verändern. In einigen Fällen wird erst nach der Messung mehrerer Proben derselben Isotopenzusammensetzung das richtige Ergebnis erreicht. Der Nachwirkungsfehler ist durch sorgfältige chemische Reinigung vermeidbar und, wo möglich, durch langdauerndes Evakuieren bei erhöhter Temperatur. Man kann eine wesentliche Zeitersparnis bei der Isotopenanalyse an Proben extrem verschiedener Isotopenzusammensetzung dadurch erreichen, daß man die Isotopenanalyse an Gruppen von Proben ähnlicher Isotopenzusammensetzung ausführt.

§ 68. Die chemische Vorbereitung von Meßproben für die Isotopenanalyse

Die aus den Isotopentrennungsanlagen entnommenen Substanzen wie auch die vielfältigen markierten chemischen Verbindungen, welche bei der Anwendung der Methode der stabilisotopen Markierung auftreten, können in den seltensten Fällen unmittelbar der Isotopenanalyse unterzogen werden. Vielmehr müssen diese Stoffe in bestimmte chemische Verbindungen umgearbeitet werden, an welchen die Isotopenanalysen ausgeführt werden können. Dieses sehr spezielle Gebiet mikropräparativer Chemie mit organischem und anorganischem Charakter wird im folgenden kurz *Probenchemie* genannt.

Die probenchemischen Methoden können nach ihrem grundsätzlichen Charakter in zwei Gruppen unterteilt werden.

Die Methoden der ersten Gruppe sind dadurch charakterisiert, daß das chemische Element, an welchem die Isotopenanalyse auszuführen ist, durch eine chemische Reaktion aus einer chemischen Verbindung, die zur Ausführung der Isotopenanalyse nicht geeignet ist, in eine solche, an welcher die Isotopenanalyse ausführbar ist, überführt wird. Die chemische Umsetzung soll hierbei quantitativ sein, so daß eine Veränderung der Isotopenzusammensetzung nicht möglich ist. Als typisches Beispiel hierfür sei die Isotopenanalyse am Wasser in bezug auf D genannt, für welche nach der folgenden Gleichung das Wasser mit Zn zu Wasserstoff reduziert wird:

$$H_2O + Zn \xrightarrow{400\,°C} H_2 + ZnO\,.$$

Die Isotopenanalyse wird an dem so gebildeten Wasserstoff massenspektrometrisch ausgeführt.

Zur Vorbereitung der Wasserprobe auf ihre Umsetzung mit Zn im zugeschmolzenen Rohr dient die in Abb. 60 schematisch dargestellte Apparatur. An eine Vakuumleitung sind eine Vorratsampulle über ein zunächst geschlossenes Aufschlagventil und mehrere Probeampullen über offene Abziehkapillaren angeschmolzen. Die Vorratsampulle enthält das zu untersuchende, zuvor unter Vakuum eindestillierte Wasser. Von der Fülleinrichtung wurde die Vorratsampulle durch Zuschmelzen einer Kapillare abgetrennt. Die Vorratsampulle (in der Abb. mit H_2O gefüllt) enthält das Wasser als Flüssigkeit in einem Rohr mit einem Querschnitt von wenigen mm². In den Probe-

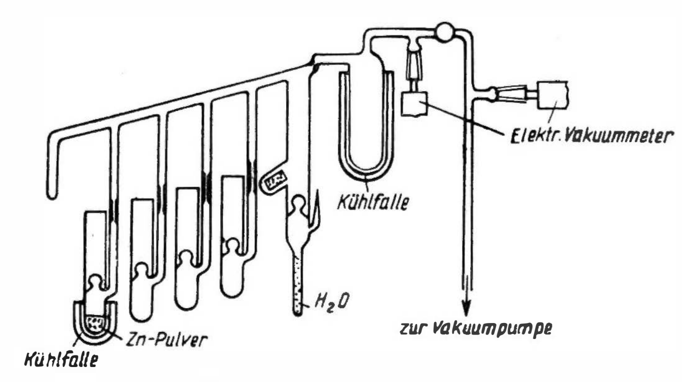


Abb. 60. Apparatur für die Herstellung von Wasserstoff aus Wasser für die Isotopenanalyse

ampullen ist Zn-Pulver enthalten. Das beschriebene System wird sorgfältig evakuiert und mit der Flamme eines Handgebläses ausgeheizt. Darauf werden die Probeampullen von der Evakuierungseinrichtung unter Zuschmelzen einer Abziehkapillare abgetrennt und mehrere Stunden auf 400 °C erhitzt. Durch das Evakuieren und Ausheizen werden von der Innenfläche der Glasapparatur und vom Zn-Pulver Wasserspuren entfernt, welche durch Vermischung mit den später einzuführenden Wasserproben eine Fälschung der Isotopenzusammensetzung hervorrufen könnten. Ein wirksames Ausheizen der für die eigentliche Operation bestimmten Vakuumapparatur wird dadurch ermöglicht, daß keine Vakuumhähne und Schliffe vor-

handen sind, sondern alle Operationen nur unter Benutzung von Abziehkapillaren und Aufschlagventilen ausführbar sind.

Die zweite Gruppe wird dadurch gekennzeichnet, daß die Markierung durch einen chemischen Austausch auf einen für die Isotopenanalyse geeigneten Stoff übertragen wird, wobei zur Definierung der Austauschumstände die Gleichgewichtskonstante K, die Austauschtemperatur t°C und die am Austausch beteiligten Stoffmengen bekannt sein müssen. Typisches Beispiel hierfür ist die Isotopenanalyse am Wasser in bezug auf O^{18}. Hier wird durch chemischen Austausch zwischen dem Wasser, welches an O^{18} angereichert ist, mit CO_2 normaler Isotopenzusammensetzung die O^{18}-Markierung auf das CO_2 übertragen:

$$H_2O^{18} + CO^{16}O^{16} \rightleftharpoons H_2O^{16} + CO^{16}O^{18}.$$

Die Isotopenanalyse am CO_2 wird massenspektrometrisch ausgeführt. Die Gleichgewichtskonstante wurde zu $K = 2{,}076$ bei 293°K und zu $K = 2{,}005$ bei 1000°K bestimmt. Der Austauschvorgang wird durch einen glühenden Platindraht katalysiert. Aus den eingesetzten Mengen (Mol) H_2O (a) und CO_2 (b), dem Intensitätsverhältnis der Massenlinien $44(C^{12}O^{16}O^{16})^+$ und $46(C^{12}O^{16}O^{18})^+$ R_0 für CO_2 natürlicher Isotopenzusammensetzung und R_e für das dem chemischen Austausch mit H_2O^{18} ausgesetzte CO_2 erhält man die gesuchte Häufigkeit n_a des O^{18} im Wasser nach der Beziehung

$$n_a = \frac{1}{1 + KR_e} + \frac{b}{a}\left(\frac{1}{R_e + {}^1/_2} - \frac{1}{R_0 + {}^1/_2}\right):$$

Es sind insbesondere für die leichten Elemente eine Reihe von probenchemischen Methoden von verschiedenen Autoren erarbeitet worden.

Bei der Ausführung probenchemischer Arbeiten muß der *Memory-Effekt* sorgfältig ausgeschlossen werden. Dieser Effekt, auf den bereits im § 67 hingewiesen wurde, kommt dadurch zustande, daß kleine Reste vorhergehender Proben in einer probenchemischen Apparatur bei der Darstellung einer Probe sich mit dieser mischen und Fälschungen ihrer Isotopenzusammensetzung verursachen, welche dann beträchtlich sind, wenn die Isotopenzusammensetzungen der Proben sehr verschieden sind. In solchen Fällen, in denen ein Isotopenaustausch zwischen dem zu analysierenden Element und demselben Element, welches im Baustoff der verwendeten Geräte enthalten ist, stattfindet – ein Vorgang, der insbesondere bei erhöhter Temperatur eintreten wird –, ist es notwendig, für bestimmte Bereiche der Isotopenzusammensetzung des Elements je ein spezielles Gerät zu verwenden.

So erfolgt bei Temperaturen oberhalb 100°C ein merklicher chemischer Isotopenaustausch zwischen dem Sauerstoff des Wassers und dem Sauerstoff der Gläser, die für den Bau chemischer Geräte und Vakuumapparaturen verwendet werden.

§ 69. Die natürlichen Variationen in der Häufigkeit stabiler Isotope

Die natürlichen Variationen der Isotopenzusammensetzung zahlreicher chemischer Elemente erlauben wichtige Einblicke in das Naturgeschehen und bilden die Grundlage eines verhältnismäßig jungen Gebietes der Naturwissenschaft, der *Isotopengeologie.*

Als Resultat radioaktiver Prozesse ist für einige chemische Elemente die Isotopenzusammensetzung in ihren verschiedenen natürlichen Vorkommen beträchtlich verschieden. Einige der leichten chemischen Elemente sind in der Natur Isotopenfraktionierungsprozessen chemischer, physikalischer und biologischer Art unterworfen gewesen und auch in der Gegenwart unterworfen. Die Isotopenzusammensetzung dieser leichten chemischen Elemente ist in ihren natürlichen Vorkommen nicht nur in der unbelebten, sondern auch in der belebten Natur von Fall zu Fall merklich verschieden.

Die genaue Kenntnis der natürlichen Variationen der Isotopenzusammensetzung chemischer Elemente ist auch für die Anwendung stabiler Isotope zur Markierung dieser Elemente von Bedeutung, da die stabilisotope Markierung bei quantitativer Auswertung der Experimente auf die spezielle natürliche Isotopenzusammensetzung des Elements zu beziehen ist.

Nach den heutigen Vorstellungen war die *Bildung der chemischen Elemente* und damit ihrer Isotope durch radioaktive Prozesse vor $(5 \pm 0{,}1) \cdot 10^9$ Jahren, d. h. bereits lange vor Bildung der Erde vor etwa $4 \cdot 10^9$ Jahren, abgeschlossen. Hiervon sind nur wenige natürliche radioaktive Isotope ausgenommen, durch deren Zerfall auch jetzt noch laufend einzelne stabile Isotope einiger chemischer Elemente entstehen. Hierdurch wird eine Zeitabhängigkeit der Isotopenzusammensetzung dieser Elemente bewirkt. Die Isotopenzusammensetzung dieser Elemente ist in ihren verschiedenen natürlichen Vorkommen auch dadurch verschieden, daß die radioaktiven Elemente durch geologische Vorgänge zu verschiedenen Zeitpunkten von ihren Zerfallsprodukten abgetrennt wurden und Mischungen von Elementen mit verschiedener Isotopenzusammensetzung entstanden.

Die *radiogenen Variationen* der Isotopenzusammensetzung einiger chemischer Elemente werden nach verschiedenen Auswertungsmethoden für *geologische Altersbestimmungen* benutzt. Eine besondere Rolle spielen hierbei die drei natürlichen radioaktiven Zerfallsreihen des Thoriums, des Actiniums und des Urans, welche mit stabilen Isotopen des *Bleis*, Pb^{206}, Pb^{207} und Pb^{208}, sowie einem stabilen Isotop des *Heliums*, He^4, enden.

In der Tabelle 21 sind die vier stabilen Isotope des Bleis und die Bruttoformeln der drei natürlichen radioaktiven Zerfallsreihen aufgeführt. Für das stabile Isotop Pb^{204} ist keine radiogene Komponente bekannt. Das Isotop Pb^{204} gibt daher durch seine Häufigkeit den Anteil des bei Entstehung der Elemente gebildeten *Ur-Bleis* an.

Da von der Entstehung der Elemente bis zur Bildung der Erde die Elemente in vollkommener Durchmischung existiert haben dürften, gab es nur eine Variante des Bleis bei der Bildung der Erde. Erst während der Erdgeschichte konnten die verschiedenen radiogenen Varianten des Bleis gebildet werden. Diese entstanden in Abhängigkeit von der Zeitdauer der Vergesellschaftung von Uran und Thorium mit dem gebildeten Blei und von dem Eintritt von Mischungen verschiedener isotoper Varianten des Bleis.

Keines der natürlichen Bleivorkommen kann demnach in seiner Isotopenzusammensetzung dem Ur-Blei entsprechen, da sie alle einen mehr oder weniger hohen Zusatz der radiogenen Isotope des Bleis enthalten.

Tabelle 21. Die Bruttoformeln der natürlichen radioaktiven Zerfallsreihen und die Isotopenzusammensetzung meteoritischen Bleis

		Cañon Diabolo Meteorit (Troilit) ($18 \cdot 10^{-6}$ Pb; $0{,}009 \cdot 10^{-6}$ U)	
		%	$Pb^{204} = 1{,}000$
	Pb^{204}	2,00	1,000
$U^{238} \rightarrow 8He^4 + Pb^{206}$	Pb^{206}	18,88	9,41
$U^{235} \rightarrow 7He^4 + Pb^{207}$	Pb^{207}	20,62	10,27
$Th^{232} \rightarrow 6He^4 + Pb^{208}$	Pb^{208}	58,50	29,16

Die Isotopenzusammensetzung einiger weniger natürlicher Proben, die dadurch ausgezeichnet sind, daß die relative Häufigkeit des nicht radiogenen Isotops Pb^{204} besonders groß ist, kommt der Isotopenzusammensetzung des Ur-Bleis nahe. Als Beispiel hierfür ist in der Tabelle 21 die Isotopenzusammensetzung von meteoritischem Blei aufgeführt, welches die niedrigste bisher bekannte Beimischung von radiogenem Blei enthält. Die Häufigkeiten der vier stabilen Isotope des Bleis sind sowohl in Prozent wie auch bezogen auf die Häufigkeit des Isotops Pb^{204} angegeben.

Die aus Uran und/oder Thoriumerzen gewonnenen Bleiproben enthalten hauptsächlich die radiogenen Isotope in nahezu reiner Form. In diesen Bleiproben tritt das Ur-Blei – gekennzeichnet durch das Isotop Pb^{204} – nur als eine geringe Verunreinigung auf.

Zwischen diesen Extremen liegt das sog. gewöhnliche Blei, welches aus nichtradioaktiven Bleierzen oder bleihaltigen Mineralien stammt. Dieses gewöhnliche Blei ist in seiner Isotopenzusammensetzung durch den Zusatz der radiogenen Isotope merklich verändert. In Tabelle 22 sind typische Beispiele für die Isotopenzusammensetzung gewöhnlichen Bleis und radiogenen Bleis zusammengestellt.

Entsprechend diesen beträchtlichen Variationen in der Isotopenzusammensetzung des Bleis aus verschiedenen natürlichen Vorkommen sind auch die Atomgewichte dieser Bleiarten merklich verschieden. Während gewöhnliches Blei mit der konventionellen Isotopenzusammensetzung Pb^{204} (1,55%), Pb^{206} (22,51 %), Pb^{207} (22,60%) und Pb^{208} (53,34%) das Atomgewicht 207,21 besitzt, weist das aus thoriumhaltigen Mineralien extrahierte Blei ($Th^{232} \rightarrow Pb^{208}$) das Atomgewicht 207,9 und das aus uranhaltigen Mineralien extrahierte Blei (Actinium-Reihe: $U^{235} \rightarrow Pb^{207}$ und Uran-Reihe: $U^{238} \rightarrow Pb^{206}$) das Atomgewicht 206,05 bis 206,08 auf.

Die älteste Bleimethode zur geologischen Altersbestimmung von Uran-Mineralien beruht auf der Bestimmung des Verhältnisses zwischen der in einer Probe festgestellten Uran- oder Thorium-Menge zu der Menge des Bleis. Die hierbei angewandten chemischen Methoden lassen den nichtradiogenen Anteil im Blei nicht erkennen, so daß die Methode nicht zuverlässig sein kann. Erst durch die massenspektrometrische Isotopenanalyse der Proben gelangt man zu genaueren Ergebnissen. Bei Kenntnis der Isotopenzusammensetzung des Bleis lassen sich die durch das stabile Isotop Pb^{204} gekennzeichneten nichtradiogenen Komponenten der Isotope Pb^{206}, Pb^{207}, Pb^{208} in Abzug bringen, so daß nur die radiogenen Komponenten benutzt werden.

Tabelle 22. Isotopenzusammensetzung verschiedener Proben gewöhnlichen und radiogenen Bleis

	gewöhnliches Blei						radiogenes Blei			
	Blei-Erze									
	Rosetta-Grube Süd-Afrika		Galena (Bleiglanz) Ivigtut, Grönland		Sudburg, Ontario/Canada Worthington-Grube		Uraninit (Pechblende) 61,32% U 14,84% Pb		Monazit 0,281% U 15,63% Th 1,524% Pb	
	%	$Pb^{204} = 1000$	%	$Pb^{204} = 1000$	%	$Pb^{204} = 1000$	%	$Pb^{204} = 1000$	%	$Pb^{204} = 1000$
Pb^{204}	1,65	1,000	1,55	1,000	1,04	1,000	0,050	1,000	0,010	1,000
Pb^{206}	20,84	12,65	22,51	14,54	27,05	26,00	84,78	1696	10,20	10,20
Pb^{207}	23,51	14,27	22,60	14,60	17,63	16,94	11,57	231,4	1,86	1,86
Pb^{208}	54,00	32,78	53,34	34,45	54,28	52,21	3,61	72,2	87,93	87,93

Nach der massenspektrometrischen Bestimmung der Isotopenzusammensetzung der untersuchten Probe ist eine Altersbestimmung unter Benutzung der folgenden Häufigkeitsverhältnisse und der bekannten Zerfallskonstanten ausführbar:[1])

$$\frac{N_r(Pb^{206})}{N(U^{238})}, \quad \frac{N_r(Pb^{207})}{N(U^{235})}, \quad \frac{N_r(Pb^{208})}{N(Th^{232})}, \quad \frac{N_r(Pb^{207})}{N_r(Pb^{206})}.$$

Der Zusammenhang zwischen den Häufigkeitsverhältnissen und dem geologischen Alter wird folgendermaßen hergestellt: Die Zahl N_{Pb} der in der Zeit t gebildeten Atome eines Blei-Isotops ist gegeben durch

$$N_{Pb} = N_0 - N_t,$$

worin N_0 die Zahl der Atome des radioaktiven Ausgangsisotops der Zerfallsreihe zur Zeit $t = 0$ und N_t die Zahl dieser Atome zur Zeit t bedeuten. N_0 und N_t sind durch die Grundgleichung des radioaktiven Zerfalls verbunden:

$$N_0 = N_t \cdot e^{\lambda t}.\text{[2])}$$

Aus diesen beiden Gleichungen folgt

$$N_{Pb} = N_t(e^{\lambda t} - 1).$$

Für die Blei-Isotope ergeben sich die vier Gleichungen

$$N\,(Pb^{206}) = N\,(U^{238})\,(e^{t\lambda_{U^{238}}} - 1), \qquad (69.1)$$

$$N\,(Pb^{207}) = N\,(U^{235})\,(e^{t\lambda_{U^{235}}} - 1), \qquad (69.2)$$

$$N\,(Pb^{208}) = N.(Th^{232})\,(e^{t\lambda_{Th^{232}}} - 1), \qquad (69.3)$$

$$\frac{N\,(Pb^{207})}{N\,(Pb^{206})} = \frac{N\,(U^{235})\,(e^{t\lambda_{U^{235}}} - 1)}{N\,(U^{238})\,(e^{t\lambda_{U^{238}}} - 1)}. \qquad (69.4)$$

[1]) N_r ist die Zahl der betreffenden Atome radiogenen Ursprungs.

[2]) Die Zerfallskonstante λ und die Halbwertszeit $T_{1/2}$ sind durch die Beziehung $\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}$ miteinander verknüpft.

Diese Gleichungen sind anwendbar, da die Halbwertszeiten aller Zwischenglieder der radioaktiven Zerfallsreihen klein sind gegenüber den Halbwertszeiten der Ausgangsisotope. Der bedeutende Vorteil einer Altersbestimmung nach Gleichung (69.4) gegenüber einer solchen nach Gleichung (69.1), (69.2) oder (69.3) ist darin zu sehen, daß nur Isotopenanalysen vorzunehmen sind, die mit großer Genauigkeit ausgeführt werden können. Das Verhältnis $N(U^{235})/N(U^{238})$ zum Zeitpunkt t, also in der Gegenwart, beträgt 1 : 138.

Helium besitzt die beiden stabilen Isotope He^3 und He^4, deren relative Häufigkeit in verschiedenen natürlichen Vorkommen dieses Elements in sehr weiten Grenzen variiert. In Tabelle 23 sind typische Beispiele zusammengestellt.

Tabelle 23.
Die Häufigkeit des He^3 *in verschiedenen natürlichen Vorkommen des Heliums*

Vorkommen	He^3 [%]
in Uran- und Thoriumerzen ...	$< 1 \cdot 10^{-8}$
im Erdgas	$\sim 2 \cdot 10^{-5}$
in der Atmosphäre	$1{,}3 \cdot 10^{-4}$

Die bedeutenden Variationen in der Isotopenzusammensetzung des irdischen Heliums sind verständlich, da He^4 in der Lithosphäre als Endprodukt der drei natürlichen radioaktiven Zerfallsreihen entsteht (vgl. Tabelle 15) und He^3 das stabile Zerfallsprodukt des überschweren radioaktiven Wasserstoff-Isotops Tritium darstellt und vorzugsweise in der Atmosphäre gebildet wird.

Ein bekanntes Verfahren der geologischen Altersbestimmung ist die *Helium-Methode*, die auf der Messung des Uran-, Thorium- und Heliumgehaltes radioaktiver Mineralien beruht. Diese Methode wird mit großem Vorbehalt angewendet, da im allgemeinen die untersuchten Mineralproben das gebildete He^4 entweder während geologischer Zeiten teilweise verloren haben oder während der Bearbeitung verlieren.

Außer den drei großen natürlichen radioaktiven Zerfallsreihen gibt es einige andere Prozesse natürlicher Radioaktivität, in denen radioaktive Isotope bei großen Halbwertszeiten in stabile Isotope übergehen. Durch diese Prozesse wird für einige Elemente innerhalb geologischer Zeiten die relative Häufigkeit ihrer stabilen Isotope verändert.

Das in der Natur mit einer relativen Häufigkeit von 0,012% vorkommende radioaktive Isotop des *Kaliums* K^{40} geht mit einer Summen-Halbwertszeit von $1{,}47 \cdot 10^9$ a in seine beiden Isobare Ca^{40} und Ar^{10} über,

$$K^{40} \rightarrow Ca^{40} + e^- \quad (\beta\text{-Emission}),$$

und mit nur $\frac{1}{8}$ der Wahrscheinlichkeit des ersten Prozesses

$$K^{40} + e^- \rightarrow Ar^{40} + \gamma \quad (K\text{-Einfang mit } \gamma\text{-Emission}).$$

Das stabile Isotop Ar^{40} wird laufend in der Lithosphäre gebildet und tritt zum Teil in die Atmosphäre über, so daß innerhalb geologischer Zeiträume die relative Häufigkeit des Isotops Ar^{40} im atmosphärischen Argon zunimmt.

In Kalisalzen weist das okkludierte *Argon* eine bedeutend andere Isotopenzusammensetzung auf als das Argon der Atmosphäre. Für das im Langbeinit okkludierte Argon ist das Verhältnis $N\,(Ar^{40})/N\,(Ar^{36})$ dreimal größer und für Carnallit zehnmal größer als im Argon der Luft. In einer bestimmten Carnallit-Probe war das nichtradiogene Argon-Isotop Ar^{36} überhaupt nicht nachweisbar.

Aus den Häufigkeitsverhältnissen $N_r\,(Ar^{40})/N\,(K^{40})$ und $N_r\,(Ca^{40})/N\,(K^{40})$ in gewissen Mineralien ist das geologische Alter derselben zu berechnen. Eine Verunreinigung der Argon-Proben durch atmosphärisches Argon kann entsprechend der Häufigkeit des stabilen, nichtradiogenen Isotops Ar^{36} berücksichtigt werden. Die Verunreinigung der Calciumproben durch gewöhnliches Calcium kann entsprechend der Häufigkeit des nichtradiogenen stabilen Isotops Ca^{44} berücksichtigt werden.

Das Rubidium-Isotop Rb^{87} wandelt sich durch einen β-Prozeß in das stabile Strontium-Isotop Sr^{87} mit einer Halbwertszeit von $6 \cdot 10^{10}$ a um. Dieser Vorgang führt zu weitgehenden Variationen der Isotopenzusammensetzung des Strontiums in seinen natürlichen Vorkommen. So wurde in einem rubidiumhaltigen Lithiumglimmer ausschließlich das radiogene stabile Isotop festgestellt, welches im gewöhnlichen Strontium nur zu 7,02% vertreten ist. Auch auf diesem natürlich radioaktiven Prozeß beruht ein Verfahren der geologischen Altersbestimmung, welches von der Bestimmung des Häufigkeitsverhältnisses $N_r\,(Sr^{87})/N\,(Rb^{87})$ ausgeht.

Außer durch radioaktive Prozesse werden Variationen in der Isotopenzusammensetzung chemischer Elemente, und zwar einiger leichter Elemente, durch physikalische, chemische und biologische Prozesse bewirkt. Die Größe dieser Variationen beträgt im allgemeinen nur einige Prozent und ist damit wesentlich kleiner als die meist bedeutenden radiogenen Variationen. Die physikalischen, chemischen und biologischen *Isotopenfraktionierungsprozesse* haben teilweise vor geologischen Zeiten stattgefunden, wirken aber auch in der Gegenwart.

Die Isotopenfraktionierungen in der Natur beruhen entweder auf Isotopieeffekten in physikalischen oder chemischen Gleichgewichten oder auf kinetischen Isotopieeffekten. Diese Effekte treten häufig nicht in ihrer vollen Größe in Erscheinung, da sie in vielen Fällen durch Mischungseffekte mindestens zum Teil wieder aufgehoben werden.

Zur ersten Gruppe (vgl. § 31) gehören beispielsweise die Unterschiede in den Sättigungsdampfdrücken isotoper Moleküle wie

$$\frac{p_S\,(H_2O)}{p_S\,(HDO)} = 1{,}075 \quad \text{bei} \quad 20^\circ\,C$$

und

$$\frac{p_S\,(H_2O^{16})}{p_S\,(H_2O^{18})} = 1{,}009_0 \quad \text{bei} \quad 20^\circ\,C$$

oder die Isotopieeffekte in chemischen Austauschsystemen wie

$$\underset{\text{fl.}}{H_2O^{18}} + \underset{\text{gel. Ion}}{\tfrac{1}{3}\,(CO_3^{16})^{--}} \rightleftharpoons \underset{\text{fl.}}{H_2O^{16}} + \underset{\text{gel. Ion}}{\tfrac{1}{3}\,(CO_3^{18})^{--}}, \tag{69.5}$$

wofür $K = 1{,}0220$ bei 0°C, und

$$\underset{\text{Gas}}{H_2S^{34}} + \underset{\text{in } H_2O \text{ gel. Ion}}{(S^{32}O_4)^{--}} \rightleftharpoons \underset{\text{Gas}}{H_2S^{32}} + \underset{\text{in } H_2O \text{ gel. Ion}}{(S^{34}O_4)^{--}},$$

wofür $K = 1{,}074$ bei 25°C.

Zur zweiten Gruppe, den kinetischen Isotopieeffekten, gehören diejenigen Vorgänge, bei denen Unterschiede zwischen den Reaktionsgeschwindigkeiten isotoper Moleküle bestehen. Zu dieser Gruppe sind auch die Vorgänge zu zählen, bei welchen Unterschiede in den Diffusionskoeffizienten isotoper Moleküle oder Unterschiede in der Verdampfungsgeschwindigkeit eine Isotopenfraktionierung bewirken.

In der Natur verläuft ein physikalischer Kreisprozeß in einem außerordentlich großen Maßstab; die Verdampfung des Ozean-Wassers, die Bildung atmosphärischer Niederschläge über den Ozeanen selbst und über den Kontinenten und endlich der Rückstrom des hier gesammelten Süßwassers in die Ozeane. Die Verdampfung des Wassers auf den Kontinenten darf hierbei vernachlässigt werden.

Der durch Verdampfung des Ozeanwassers gebildete Wasserdampf und die hieraus entstehenden atmosphärischen Niederschläge und damit das auf den Kontinenten sich sammelnde Süßwasser sind an den schweren Isotopen des Wasserstoffs und des Sauerstoffs meßbar verarmt:

	D [%]	O^{18} [%]
Ozean-Wasser	$0{,}0154 \pm 0{,}0002$	$0{,}1991 \pm 0{,}0003$
Oberflächen-Süßwasser (gemäßigtes Klima)	$0{,}0149 \pm 0{,}0002$	$0{,}1970 \pm 0{,}0003$

Die Verarmung der schweren isotopen Wasserarten in dem bei der Verdampfung des Ozeanwassers gebildeten Wasserdampf wird sowohl durch die Unterschiede der Sättigungsdampfdrücke der isotopen Wasserarten wie auch durch Unterschiede ihrer Verdampfungsgeschwindigkeiten bewirkt. Die Isotopieeffekte in der Verdampfungsgeschwindigkeit werden wirksam, da im allgemeinen das Wasser mit seinem Dampf nicht im Gleichgewicht steht. Die Verhältnisse der Verdampfungsgeschwindigkeiten sind den Wurzeln aus den Massenverhältnissen der isotopen Wasserarten umgekehrt proportional. Diese Verhältnisse betragen

$$\frac{M_{HDO}}{M_{H_2O}} = 1{,}028 \quad \text{und} \quad \frac{M_{H_2O^{18}}}{M_{H_2O^{16}}} = 1{,}054.$$

Als Beispiel für eine Isotopenfraktionierung auf biologischer Grundlage sei auf die Beobachtung hingewiesen, daß im Ozeanwasser in einer Tiefe von 700 m eine merkliche Verarmung des schweren Isotops des Sauerstoffs im gelösten Sauerstoff nachgewiesen wurde. In dieser Tiefe wurde auch ein Minimum des gelösten Sauerstoffs beobachtet. Die Erscheinung ist auf die Lebenstätigkeit des Planktons zurückzuführen, bei dessen Sauerstoff-Aufnahme das leichte Isotop des Sauerstoffs bevorzugt wird.

Auf der Grundlage der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten des chemischen Austausches der Isotope des Sauerstoffs zwischen dem Wasser und

den darin gelösten Karbonationen (Gl. 69.5) kann durch Bestimmung der Häufigkeit der Sauerstoff-Isotope in fossilen Kalkproben wie Muschelschalen die Meerwassertemperatur zur Zeit der Bildung dieser fossilen Proben bestimmt werden. Die Bestimmung dieser sog. *Paläotemperaturen* erfordert eine sehr große Meßgenauigkeit bei der Isotopenanalyse am Sauerstoff der Karbonate. Einer Temperaturänderung um ein Grad Celsius entspricht eine Änderung in der relativen Häufigkeit der Sauerstoff-Isotope O^{16}/O^{18} um 0,172‰.

Die Isotopenzusammensetzung der Elemente Wasserstoff und Sauerstoff war der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Eine Variation der relativen Häufigkeit des stabilen Isotops D in der Natur wurde im Bereiche von 0,0088 bis 0,022% festgestellt. Die natürliche Variation des stabilen Isotops O^{18} erstreckt sich über den Bereich von

Tabelle 24.
Isotopenzusammensetzung und Atomgewichte natürlicher isotoper Varianten des Sauerstoffs[1])

Vorkommen	O^{16} [%]	O^{17} [%]	O^{18} [%]	Atomgewicht physikalisch berechnet	Atomgewicht chemisch berechnet
atmosphärisches CO_2	99,7553	0,0377	0,2070	16,004 529	16,000 065
atmosphärischer Sauerstoff	99,7587	0,0374	0,2039	16,004 464	16,000 000
photosynthetischer Sauerstoff	99,7630	0,0370	0,2000	16,004 381	15,999 918
Ozean-Wasser	99,7640	0,0369	0,1991	16,004 362	15,999 899
frisches Oberflächensüßwasser (gemäßigtes Klima)	99,7662	0,0368	0,1970	16,004 319	15,999 856
frisches Oberflächensüßwasser (arktische Gletscher)	99,7703	0,0364	0,1933	16,004 241	15,999 777

0,1933 bis 0,2088. Tabelle 24 zeigt die Isotopenzusammensetzung und das Atomgewicht von Sauerstoff verschiedener Herkunft. Variationen im Verhältnis der Häufigkeiten der stabilen Isotope des Kohlenstoffs in der Natur sind in Abb. 61 zusammengestellt. Die maximale Variation beträgt 4,7% des Verhältnisses C^{12}/C^{13}. Während der Kohlenstoff der weitverbreiteten Erdöl- und Bitumen-Vorkommen, denen man allgemein eine biogene Herkunft zuschreibt, eine verringerte Häufigkeit des Isotops C^{13} aufweist, besitzt dieses Isotop in Kohlenstoff anorganischer Herkunft eine merklich höhere relative Häufigkeit. Zwischen diesen beiden Gruppen liegt der Kohlenstoff vulkanischen und meteoritischen Ursprungs, dessen Isotopenzusammensetzung wahrscheinlich dem „Urkohlenstoff" entspricht.

Die Einteilung der natürlichen Varianten des Kohlenstoffs in solchen organischen und solchen anorganischen Ursprungs zwingt dazu, die Graphite in zwei Gruppen zu unterteilen, deren eine organischen und deren andere anorganischen Ursprungs sein müßte.

---

[1]) Hierfür wurden für die Atomgewichte der stabilen Isotope des Sauerstoffs die folgenden Zahlenwerte benutzt: $mO^{16} = 16,00000$, $mO^{17} = 17,0045$, $mO^{18} = 18,00488$.

Kalksteine
Diamanten
CO_2 atmosphärischen und vulkanischen Ursprungs
Graphit
Meteorite
Magmatische Gesteine
Sedimentäre Gesteine
Kohle
Land-Pflanzen
Erdöl und Bitumen

C^{12}/C^{13} Δ%   −2   −1   0   +1   +2   +3

C^{12}/C^{13} 88   89   90   91   92   93

Abb. 61. Isotopenzusammensetzung des Kohlenstoffs in verschiedenen natürlichen Vorkommen

Grundsätzlich ist ähnlich wie im Falle des Sauerstoffs die Bestimmung von Paläotemperaturen durch die Isotopenanalyse am Kohlenstoff möglich. Hierzu ist das folgende Gleichgewicht zu betrachten:

$$\tfrac{1}{2}C^{13}O_2 + \tfrac{1}{3}(C^{12}O_3)^{--} \rightleftharpoons \tfrac{1}{2}C^{12}O_2 + \tfrac{1}{3}(C^{13}O_3)^{--}.$$

Dieses Gleichgewicht beschreibt den Isotopenaustausch zwischen dem im Wasser gelösten CO_2, welches seinerseits mit dem CO_2 der Atmosphäre in einem Löslichkeitsgleichgewicht steht und den Karbonationen des Wassers, die ihrerseits im Löslichkeitsgleichgewicht mit den ungelösten Karbonaten stehen. Die Gleichgewichtskonstante des Isotopenaustauschsystems beträgt bei 0 °C $K = 1{,}0156$ und bei 25 °C $K = 1{,}0123$. Auch bei großem Aufwand für die massenspektrometrische Isotopenanalyse beträgt die Unsicherheit in der Temperaturbestimmung 6 °C. Eine Altersabhängigkeit in der relativen Häufigkeit der stabilen Isotope des Kohlenstoffs ist nicht bekannt.

Variationen in der relativen Häufigkeit der stabilen Isotope des *Schwefels* sind in Abb. 62 zusammengestellt. Es wurden bisher natürliche Variationen im Verhältnis der Häufigkeiten der stabilen Isotope des Schwefels S^{32} und S^{34} bis zu 7% festgestellt. Dieser Variation im Verhältnis S^{32}/S^{34} entspricht eine Variation im Verhältnis S^{32}/S^{36} von 14%. Die dargestellten natürlichen Varianten des Schwefels zeigen, daß eine Isotopenanalyse am Schwefel beispielsweise erkennen läßt, ob der untersuchte Schwefel aus einem sulfidischen oder sulfatischen Sediment stammt. Schwefel aus

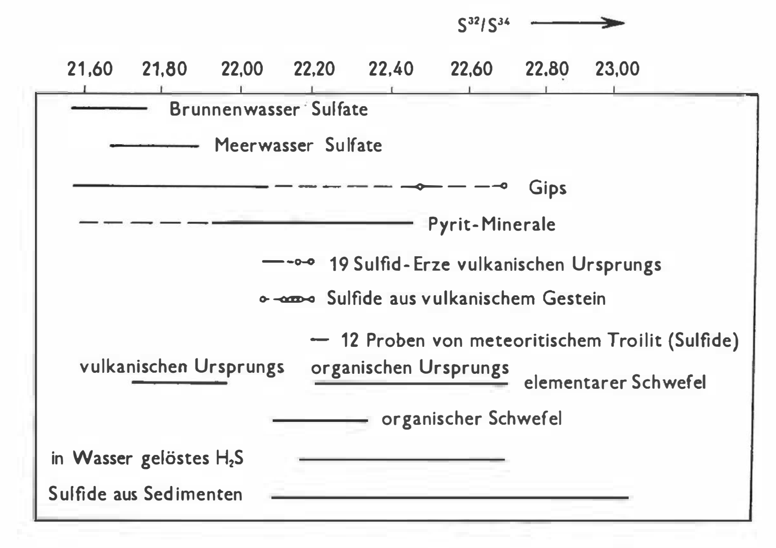


Abb. 62. Variationen im Verhältnis S^{32}/S^{34} im terrestrischen und meteoritischen Schwefel

vulkanischem Gestein oder Meteoriten stellt offenbar den ,,Ur-Schwefel" dar, welcher im Verlaufe geologischer Zeiträume durch geochemische, geophysikalische und biologische Vorgänge in bezug auf seine schweren Isotope angereichert oder verarmt wurde.

Für sulfidische und sulfatische Sedimente des Meeres haben sehr sorgfältige Isotopenanalysen am Schwefel eine deutliche Altersabhängigkeit der Isotopenzusammensetzung ergeben, welche in Abb. 63 durch das Verhältnis S^{32}/S^{34} ausgedrückt ist. Mit zunehmendem geologischen Alter derartiger Proben nähern sich die Isotopenzusammensetzungen des Schwefels aus den Sulfiden und den Sulfaten einander und nehmen die Isotopenzusammensetzung des ,,Ur-Schwefels" an. Der Vorgang der Fraktionierung der Isotope des Schwefels hat vor 800 Millionen Jahren seinen Anfang genommen. Da dieser Vorgang durch die Mitwirkung von Bakterien erklärt wird, besitzt diese Datierung eine große Bedeutung für die Vorstellungen über die Entwicklung des Lebens auf der Erde, indem sie den frühesten Zeitpunkt für das Auftreten organischen Lebens ergibt.

Für die übrigen leichten Elemente sind gleichfalls natürliche Variationen in der Isotopenzusammensetzung durch physikalische, chemische und auch biologische

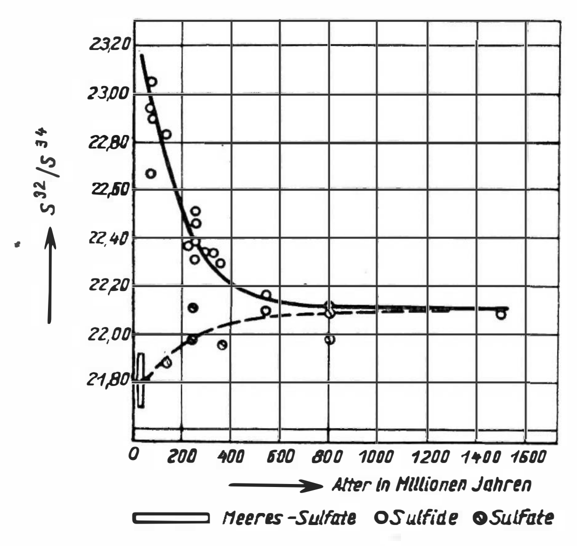


Abb. 63. Das Verhältnis S^{32}/S^{34} in sedimentären Sulfiden und Sulfaten von verschiedenem Alter

Vorgänge zu erwarten. Die Theorie derartiger Isotopenfraktionierungsprozesse (vgl. §§ 32, 33) verlangt, daß in großen Zügen derartige Effekte mit zunehmendem Atomgewicht abnehmen. Für die Elemente Lithium, Bor, Stickstoff, Magnesium, Silizium, Kalium, Calcium, Eisen, Zink und Germanium dürften derartige, allerdings zumeist geringe Variationen der Isotopenzusammensetzung als gesichert angesehen werden können. Oberhalb des Germaniums sind derartige Variationen noch nicht festgestellt worden. Allerdings liegen für diese Elemente bei weitem nicht so zahlreiche und bestätigte Untersuchungsergebnisse vor wie für die Elemente Wasserstoff, Kohlenstoff, Sauerstoff und Schwefel.

§ 70. Die Markierung chemischer Elemente durch stabile Isotope

Von rasch zunehmender Bedeutung für die Forschung ist die Anwendung markierter chemischer Elemente. Die radioaktive Markierung eines chemischen Elements beruht auf der Hinzufügung eines künstlich erzeugten radioaktiven Isotops des betreffenden Elements. Ein Element ist *stabilisotop markiert*, wenn sich die relativen Häufigkeiten seiner stabilen Isotope von den natürlichen relativen Häufigkeiten unterscheiden. Die Veränderung des Mischungsverhältnisses der stabilen Isotope eines Elements wird durch Anwendung eines Verfahrens der Isotopentrennung bewirkt. Die stabilisotope Markierung ist demnach nur an solchen Elementen ausführbar, die aus mindestens zwei stabilen Isotopen zusammengesetzt sind. Isotope nicht zusammengesetzter Elemente, wie Natrium, Fluor und andere, sind der Methode grundsätzlich nicht zugänglich (vgl. Tabelle 25).

Tabelle 25. Stabile und radioaktive Isotope einiger wichtiger Elemente. Bei den stabilen Isotopen sind die relativen Häufigkeiten in % angegeben, bei den radioaktiven Isotopen die Strahlungsart und Halbwertszeit.

H^1 99,9844 %	H^2(D) 0,0156 %	H^3(T) β^- 12,46 a				
C^{10} β^+ 19,1 s	C^{11} β^+ 20,42 m	C^{12} 98,9 %	C^{13} 1,1 %	C^{14} β^- 5570 a		
N^{12} β^+ 0,0125 s	N^{13} β^+ 9,93 m	N^{14} 99,635 %	N^{15} 0,365 %	N^{16} β^-, γ 7,35 s	N^{17} β^-, n 4,14 s	
O^{14} $\beta^+ \gamma$ 72,1 s	O^{15} β^+ 121 s	O^{16} 99,757 %	O^{17} 0,039 %	O^{18} 0,204 %	O^{19} β^-, γ 27,0 m	
S^{31} β^+ 2,6 s	S^{32} 95,06 %	S^{33} 0,74 %	S^{34} 4,18 %	S^{35} β^-, γ 87 d	S^{36} 0,014 %	S^{37} β^-, γ 5,04 m

Die Markierung des Sauerstoffs wird durch das schwere stabile Isotop O^{18} ausgeführt. Durch ein Verfahren der Isotopentrennung wird die relative Häufigkeit dieses Isotops von ihrem natürlichen Wert 0,204% auf beispielsweise 4% erhöht. Das unter Verwendung von derart markiertem Sauerstoff gebildete Wasser kann von Wasser natürlicher Isotopenzusammensetzung durch eine Isotopenanalyse unterschieden werden. Dieses Wasser stellt eine stabilisotop markierte Verbindung dar.

Tritt der stabilisotop markierte Sauerstoff aus dem Wasser in eine andere chemische Verbindung über, so ist er in dieser anderen Verbindung gleichfalls durch eine Isotopenanalyse zu identifizieren.

Das Element Wasserstoff wird durch Anreicherung seines stabilen Isotops Deuterium von seiner natürlichen relativen Häufigkeit 0,0149% auf beispielsweise 5% stabilisotop markiert. Durch Verwendung dieses Wasserstoffs erhält man ein in seinem Wasserstoff markiertes Wasser.

In der Tabelle 25 sind die stabilen und radioaktiven Isotope der Elemente Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel zusammengestellt. Für die stabilen Isotope ist die relative Häufigkeit und für die radioaktiven Isotope die Halbwertszeit und die Art des Zerfalls angegeben. Die Markierung der Elemente Wasserstoff, Kohlenstoff und Schwefel wird häufig durch die radioaktiven Isotope T, C^{14} und S^{35} ausgeführt (vgl. Abschnitt E dieses Bandes). Für die Elemente Stickstoff und Sauerstoff sind keine radioaktiven Isotope genügend langer Halbwertszeit bekannt. Für die Markierung dieser Elemente kommen daher fast ausschließlich die stabilen Isotope in Frage.

Die stabilisotope Markierung allein dieser fünf chemischen Elemente der Tabelle 25 ermöglicht die Lösung einer Fülle verschiedenartigster Probleme auf dem Gebiete der Physik, physikalischen Chemie, organischen Chemie, anorganischen Chemie, Biologie, Medizin, Pharmakologie, Agrikulturchemie und Tierernährung. Die für die Anwendung der Methode der stabilisotopen Markierung chemischer Elemente grund-

sätzliche Voraussetzung ist erfüllt; es ist nämlich jedes dieser Elemente aus mindestens zwei stabilen Isotopen zusammengesetzt. Für die in der Tabelle 25 aufgeführten Elemente wird die Markierung durch Anreicherung ihrer seltenen stabilen Isotope D, C^{13}, N^{15}, O^{18} und S^{36} erreicht. Die geringe natürliche Häufigkeit dieser stabilen Isotope ermöglicht eine sehr wirksame Markierung.

An Hand einiger Beispiele soll gezeigt werden, wie durch Anwendung der stabilisotopen Markierung chemischer Elemente wichtige wissenschaftliche Erkenntnisse erlangt wurden, welche auf andere Weise nicht erreichbar gewesen wären.

Ein typisches Beispiel auf dem Gebiete der *Katalyse* ist die Aufklärung der katalytischen Oxydation von CO durch O_2, welche technisch in Gegenwart des Katalysators CuO bei einer Temperatur von 400 °C ausgeführt wird. Hier galt es, die Entscheidung zwischen zwei möglichen Reaktionswegen zu treffen, welche schematisch in Abb. 64 dargestellt sind.

$$CO + 2\,CuO \xrightarrow{300\,^\circ C} CO_2 + Cu_2O$$

$$2\,Cu_2O + O_2 \xrightarrow{300\,^\circ C} 4\,CuO$$

$$2\,CO + O_2 \xrightarrow[CuO]{300\,^\circ C} 2\,CO_2$$

Turowski und Wainstein 1951

$$2\,CO + O_2 \xrightarrow[CuO^{18}]{} 2\,CO_2$$

Abb. 64. Katalytische Oxydation von CO zu CO_2 in Gegenwart von CuO

Man kann als erste Möglichkeit annehmen, daß das CO – unter Reduktion des CuO zu Cu_2O – zu CO_2 oxydiert wird und das so gebildete Cu_2O in einem weiteren Schritt durch das anwesende O_2 wieder zu CuO oxydiert wird, so daß dieses für einen Oxydationsakt am CO wieder zur Verfügung steht. Die zweite Möglichkeit besteht darin, daß die Funktion des Katalysators lediglich darin besteht, daß auf seiner Oberfläche CO und O_2 in einem aktivierten Zustande zusammengeführt werden und auf diesem Wege eine direkte Oxydation des CO durch O_2 zu CO_2 ermöglicht wird. In beiden Fällen wird die Bruttoformel des Vorganges

$$2\,CO + O_2 \xrightarrow[CuO]{400\,^\circ C} 2\,CO_2$$

eingehalten.

Das Problem wurde dadurch gelöst, daß man zur Herstellung des Katalysators Sauerstoff verwandte, welcher durch Anreicherung des Isotops O^{18} markiert war. Es wurde durch Isotopenanalysen die Häufigkeit des O^{18} im CuO vor und nach seiner Verwendung als Katalysator festgestellt. Es zeigte sich, daß die Häufigkeit des O^{18} unverändert blieb. Hiermit wurde bewiesen, daß die Reaktion auf dem zweiten Wege verläuft, da bei Teilnahme des CuO am Prozeß als chemischer Reaktionspartner die Häufigkeit des O^{18} im CuO auf den natürlichen Wert absinken müßte.

Ein weiteres Beispiel für die Aufklärung von Reaktionsmechanismen durch die Anwendung stabiler Isotope ist die Untersuchung der Hydrolyse des Acetylphosphats.

In der Bruttoformel des Vorganges

$$H_2O_3POC(=O)-CH_3 \xrightarrow{H_2O} H_3PO_4 + CH_3COOH$$

$$\text{Acetylphosphat} \xrightarrow{H_2O} \text{Phosphorsäure} + \text{Essigsäure}$$

ist noch keine Aussage über die Reaktion im einzelnen enthalten. Bei Anwendung eines Hydrolysewassers, in welchem der Sauerstoff durch Anreicherung seines schweren Isotops O^{18} markiert war, fand sich nach Beendigung der Reaktion – sofern sie in saurer Lösung ablief – der markierte Sauerstoff in der gebildeten Phosphorsäure und – sofern sie in alkalischer Lösung ablief – in der gebildeten Essigsäure:

$$(HO)_2P(=O)\,|\,O-C(=O)-CH_3 \qquad H-O^{18}\,|\,-H$$

in saurer Lösung

$$(HO)_2P(=O)-O-\,|\,C(=O)-CH_3 \qquad H-\,|\,O^{18}-H$$

in alkalischer Lösung

In saurer Lösung gilt also das linke, in alkalischer Lösung das rechte Schema.

Ein weiteres Beispiel für die Anwendung stabilisotop markierter Elemente ist die Bestimmung der *mittleren Lebensdauer der roten Blutkörperchen* (Erythrozyten). Zu diesem Zweck wird dem Versuchstier oder dem Menschen eine mit dem stabilen Isotop N^{15} markierte Aminosäure, im vorliegenden Falle Glycin, mit der Nahrung zugeführt. Diese Aminosäure ist ein Baustein des Hämoglobins, so daß der markierte Stickstoff auf diesem Wege in die Erythrozyten fest eingebaut wird. Durch Entnahme geringer Blutmengen und Messung der Isotopenzusammensetzung des Stickstoffs im Hämoglobin läßt sich der Zeitpunkt bestimmen, zu dem der Blutfarbstoff wieder abgebaut und in die Gallenfarbstoffe umgewandelt wird. Die nach dieser Methode bestimmte mittlere Lebensdauer der Erythrozyten ergab sich beim Menschen zu 120 Tagen, beim Hund zu 100 Tagen. Es ist auch möglich, das Eisen des Hämoglobins durch das radioaktive Isotop Fe^{59} zu markieren und auf diesem Wege durch Messung des Ansteigens und Absinkens der Aktivität im Hämoglobin Rückschlüsse auf die Lebensdauer der Erythrozyten zu ziehen. Das beim Abbau des Hämoglobins frei werdende Eisen wird jedoch zum großen Teil über den Ferritin-Kreislauf wieder für die Synthese neuer Moleküle des Blutfarbstoffs herangezogen, so daß diese Messungen eine zu lange Lebensdauer der Erythrozyten ergeben.

Dieses Beispiel zeigt, wie auf dem Gebiete der *Biochemie* mit ihren sehr komplizierten Reaktionsmechanismen und Stofftransportwegen durch die Untersuchung ein und desselben Vorganges durch verschiedenartige Markierungen Irrtümer vermieden werden können und eine Vertiefung der Erkenntnisse möglich wird.

Leguminosen (Bohne, Erbse usw.) besitzen an ihren Wurzeln die sog. Wurzelknöllchen, in denen durch Bacterium radicicola Luftstickstoff gebunden und über NH_4^+ in die Aminosäuren eingebaut wird. Die Leguminosen sind daher eine wertvolle Stickstoffquelle, wenn sie als Gründüngung untergepflügt werden. Markiert

man die Luft, welche die Pflanze umgibt, mit N^{15}, so kann man in der Pflanze denjenigen Anteil der gebildeten Aminosäuren, welche unter Nutzung des Luftstickstoffs mit Hilfe der Knöllchenbakterien aufgebaut wurden, von jenen Aminosäuren unterscheiden, welche unter Nutzung der im Boden enthaltenen NH_4^+- und NO_3^--Ionen gebildet wurden. Nach dieser Methode wurde festgestellt, daß durch eine reichliche Düngung des Bodens mit Stickstoff-Salzen die nützliche Tätigkeit der Knöllchenbakterien zur Stickstoff-Fixierung herabgesetzt wird.

In bedeutendem Umfange wird bei einem Eiweiß-Defizit in den Futtermitteln für Wiederkäuer – insbesondere Rinder – ein Zusatz einfacher Stickstoffverbindungen angewendet, wobei auch mit Erfolg anorganische Verbindungen wie Ammoniumsulfat und Ammoniumbicarbonat verfüttert werden. Hierdurch wird das Stickstoff-Kohlenstoff-Verhältnis in den Futtermitteln durch billige Produkte der chemischen Industrie verbessert. Die Nutzbarmachung dieser Stoffe beruht auf den spezifischen Eigenschaften der Pansen-Flora des Wiederkäuers. Durch die Anwendung von Ammoniumsulfat, in welchem der Stickstoff mit dem stabilen Isotop N^{15} markiert war, konnte gezeigt werden, daß bis zu 40% des auf diese Weise zugeführten Stickstoffs für den Aufbau tierischer Eiweiße ausgenutzt werden. In der Milch wurde die stabilisotope Markierung des Stickstoffs insbesondere in den Amiden, der Glutaminsäure, der Asparaginsäure und dem Alanin festgestellt. Auf diese Weise gelang der direkte Nachweis einer Nutzung des Stickstoffs einer anorganischen Substanz für die Tierernährung.

Als typisches Beispiel für die Durchführung eines *Strukturbeweises* in der organischen Chemie sei die Aufklärung der Struktur der Diazo-Gruppe im Diazo-Essigester durch Anwendung des stabilisotop markierten Stickstoffs genannt. In der folgenden Formelzusammenstellung ist auf der linken Seite die ältere Vorstellung von der Ringstruktur der Diazo-Gruppe angegeben, wobei die Stickstoffatome sämtlich dreiwertig sind und somit der klassischen Valenztheorie vollkommen entsprechen.

$$H_3C{-}O{-}C({=}O){-}CH_2{-}N^{14}H_2 + HN^{15}O_2$$

I ↙ ↘ II

Ringstruktur — Kettenstruktur

$$H_3C{-}O{-}C({=}O){-}\underset{H}{C}\langle{}^{N^{14}}_{N^{15}}\rangle \qquad H_3C{-}O{-}C({=}O){-}\underset{H}{C}{=}N^{14}{=}N^{15}$$

Reduktion ↓ — ↓ Reduktion

$$H_3C{-}O{-}C({=}O){-}CH_2{-}N^{14}H_2 + N^{15}H_3$$

$$H_3C{-}O{-}C({=}O){-}CH_2{-}N^{15}H_2 + N^{14}H_3$$

$$H_3C{-}O{-}C({=}O){-}CH_2{-}N^{14}H_2 + N^{15}H_3$$

Auf der rechten Seite der Darstellung ist eine Struktur der Diazo-Gruppe aufgezeigt, die der Theorie der Elektrovalenz entspricht und bei welcher die beiden Stickstoffatome in einer Reihe angeordnet sind. Hierbei ist als nichtklassisch anzusehen, daß der eine Stickstoff vierwertig und der andere Stickstoff zweiwertig in Erscheinung tritt. Bei der Reduktion des Diazo-Essigesters müßten nach der linken Variante mit der gleichen Häufigkeit nichtmarkiertes Ammoniak und markiertes Ammoniak entstehen, während nach der rechten Variante nur markiertes Ammoniak gebildet werden müßte. Das Experiment ergab, daß das entwickelte Ammoniak die unveränderte volle Markierung des Stickstoffs aufwies, welcher zur Markierung verwendet wurde. Hieraus folgt, daß die rechte Schreibweise – die elektrovalenzmäßige Schreibweise – die richtige ist. Durch diese Beweisführung sind frühere spektrochemische Resultate bestätigt worden. Aus diesem Strukturbeweis kann der Syntheseweg abgeleitet werden.

Erst in neuerer Zeit wurden echte Isomere der klassischen aliphatischen Diazoverbindungen bekannt, für die durch Markierung mit dem stabilen Isotop N^{15} eine Ringstruktur mit zwei gleichwertigen Stickstoffatomen erwiesen werden konnte:

Aus Cyclohexanon, $N^{15}H_3$ und NH_2OSO_3H mit natürlicher Isotopenzusammensetzung des Stickstoffs entsteht die Verbindung

$N^{15}H$ | NH

die sich durch Dehydrierung in eine einseitig markierte, cyclische Diazoverbindung umwandeln läßt:

$N^{15}H$ ‖ N

Diese lagert glatt Alkylmagnesiumhalogenide RMgX an, wobei der Alkylrest R mit gleicher Wahrscheinlichkeit an den markierten und an den unmarkierten Stickstoff treten müßte. Diese für die Ringstruktur typische Gleichwertigkeit der beiden N-Atome wurde durch Abbau zu Alkylamin und Ammoniak bewiesen:

N^{15} ‖ N $\xrightarrow{\text{RMgX}}$ $N^{15}-R$ | NH $\xrightarrow{H_2O,\,H_2}$ $RN^{15}H_2 + NH_3$

$N^{15}H$ | $N-R$ $\xrightarrow{H_2O,\,H_2}$ $RNH_2 + N^{15}H_3$

Es wurde nämlich gezeigt, daß die relative Häufigkeit des N^{15} im Ammoniak mit der Häufigkeit des N^{15} im Alkylamin übereinstimmt und innerhalb der Fehlergrenzen gleich dem arithmetischen Mittel aus der relativen Häufigkeit des N^{15} im eingesetzten Ammoniak und der (natürlichen) Häufigkeit des N^{15} im NH_2OSO_3H ist.

Für die Anwendung stabiler Isotope zur Markierung chemischer Elemente und ihrer Verbindungen ist die Kenntnis darüber, ob ein *Isotopenaustausch* mit anderen

chemischen Verbindungen stattfindet, mit denen die stabilisotop markierte Verbindung im Kontakt steht, unerläßlich. Nur wenn ein solcher Isotopenaustausch nicht stattfindet, bleibt die stabilisotope Markierung erhalten. Hierzu beschränkt man sich im allgemeinen auf qualitative Feststellungen über die Austauschfähigkeit der stabilen Isotope verschiedener Elemente zwischen chemischen Verbindungen.

So werden die Isotope des Wasserstoffs am Benzolring mit denen des Wassers nicht ausgetauscht ($C_6D_6 + H_2O$), während die Wasserstoffisotope in der OH-Gruppe des Methylalkohols mit dem Wasser sehr schnell ausgetauscht werden:

$$CH_3OD + H_2O \rightleftharpoons CH_3OH + HDO\,.$$

Hingegen erfolgt in diesem System kein Austausch der Isotope des Sauerstoffs, während wiederum im für die Geologie sehr bedeutungsvollen System

$$(CO^{18}O_2^{16})^{--} + H_2O^{16} \rightleftharpoons (C^{16}O_3^{16})^{--} + H_2O^{18}$$

ein Austausch der Isotope des Sauerstoffs stattfindet. Ein Austausch der Isotope des Kohlenstoffs in organischen Verbindungen findet im allgemeinen nicht statt ($C^{13}C_5H_6 + C^{12}H_3OH$).

Die Isotope des elementaren Stickstoffs wie auch des Stickstoffs in organischen Verbindungen tauschen im allgemeinen nicht aus ($NH_4Cl + N_2$). Die Isotope des Stickstoffs anorganischer Verbindungen sind im allgemeinen austauschfähig. Als Beispiel hierfür sei das System

$$HN^{14}O_3 + N^{15}O \rightleftharpoons HN^{15}O_3 + N^{14}O$$

genannt, welches für die Trennung der Isotope des Stickstoffs benutzt wird.

Als eine besondere Klasse von Isotopenaustauschsystemen, die sich grundsätzlich durch einen *schnellen* Isotopenaustausch auszeichnen, sind jene Systeme anzusehen, in denen die betreffenden Stoffe elektrolytisch dissoziiert in einen Isotopenaustausch treten.

Im System Wasser und in ihm gelöster Schwefelwasserstoff, welches die Grundlage für ein technisches Verfahren zur Gewinnung von schwerem Wasser bildet, verläuft der Isotopenaustausch nach folgendem Schema:

$$H_2O + HDS_{gel} \rightleftharpoons H^+ + OH^- + D^+ + HS^- \rightleftharpoons HDO + H_2S_{gel}\,.$$

Die elektrolytischen Dissoziations- und Assoziationsvorgänge besitzen extrem kleine Aktivierungsenergien, woraus die kurzen Einstellzeiten derartiger Isotopenaustausch-Gleichgewichte zu erklären sind.

Da die Bindungsenergie der Atome eines Elements in einer chemischen Verbindung von dessen Platz im Molekül abhängt, ist eine entsprechende Abhängigkeit der Geschwindigkeit des Isotopenaustausches zu erwarten und vorhanden. Derartige Untersuchungen sind für die Aufklärung der chemischen Konstitution von Bedeutung.

Für den Isotopenaustausch im System Tetralin-Ammoniak sind drei verschiedene Geschwindigkeiten des Austausches der Wasserstoffisotope beobachtet worden, die sich auf spezielle Stellungen der Wasserstoffatome im Tetralinmolekül beziehen:

$$\text{Tetralin} + ND_3 \xrightarrow{k_1,\ k_2,\ k_3}$$

$$k_1 > k_2 > k_3$$

Auch die Geschwindigkeiten des thermischen Zerfalls isotoper Moleküle sind wegen der Verschiedenheit der Bindungsenergie der Isotope eines Elements verschieden.

Voraussetzung für die Anwendung stabiler Isotope zur Markierung chemischer Elemente ist, daß angereicherte Isotopengemische der betreffenden Elemente zur Verfügung stehen. Für die Elemente Wasserstoff, Bor, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff ist dies bereits der Fall. Hier werden die stabilen Isotope D, B^{10}, C^{13}, N^{15} und O^{18} vor allem durch solche Verfahren wie die fraktionierte Destillation und den chemischen Austausch im Gegenstrom angereichert.

Die stabilisotop markierten Elemente werden zumeist als Bestandteile chemischer Verbindungen benötigt. Die Synthesewege zahlreicher stabilisotoper Verbindungen sind in der Literatur beschrieben. In der Tabelle 26 sind einige derartige Verbindungen zusammengestellt, die erfahrungsgemäß häufig angewendet bzw. für die Synthese anderer stabilisotop markierter Verbindungen benötigt werden.

Tabelle 26. Einige typische stabilisotop markierte chemische Verbindungen

CD_3Br	$N^{15}H_4HSO_3$	O_2^{18}
D_2O	$N^{15}H_4N^{15}O_3$	H_2O^{18}
D_2SO_4	$H_2N^{15}CH_2\text{-}COOH$	$H_2O_2^{18}$
D_2	$CO(N^{15}H_2)_2$	CO_2^{18}
C_6H_5D	$C_6H_5N^{15}H_2$	$HCO^{18}O^{18}H$

§ 71. Die Isotopenverdünnungsmethode

Die Isotopenverdünnungsmethode (vgl. § 60) ist auch mit Hilfe der stabilen Isotope ausführbar und ermöglicht *quantitative Analysen*, welche nach den klassischen Methoden nicht durchführbar sind, weil die quantitativ zu bestimmende Verbindung sich aus einem Gemisch chemisch ähnlicher Verbindungen oder einem lebenden Organismus überhaupt nicht oder nur schwierig quantitativ isolieren läßt.

In einem Stoffgemisch befinde sich die unbekannte Menge der quantitativ zu bestimmenden Verbindung mit natürlicher Isotopenzusammensetzung. Zu diesem Gemisch fügt man eine bekannte Menge der quantitativ zu bestimmenden Verbindung, in welcher eines der in ihr enthaltenen chemischen Elemente stabilisotop markiert ist, hinzu. In diesem markierten Element sei das betreffende seltene stabile Isotop von seiner natürlichen Häufigkeit c_0 auf eine Häufigkeit von c_a angereichert. Nach der Durchmischung wird eine kleine Menge der Verbindung entnommen und nach ihrer Reinigung einer Isotopenanalyse unterzogen, welche die Häufigkeit c_m des angereicherten Isotops ergibt.

Vorausgesetzt, daß das angereicherte Isotop nicht durch einen chemischen Isotopenaustausch in eine andere Verbindung übertritt, kann eine einfache Mengenbilanz für das angereicherte Isotop aufgestellt werden. Die in bekannter Menge zugesetzte stabilisotop markierte Verbindung enthält a Grammatome des markierten Elements. In der gesuchten Menge der Verbindung seien x Grammatome des betreffenden Elements enthalten. Dann gilt

vor der Durchmischung $\qquad\qquad$ nach der Durchmischung

$$a \cdot c_a + x \cdot c_0 = (a + x)\; c_m .$$

Hieraus folgt nach einfacher Umformung

$$x = a \cdot \frac{c_a - c_m}{c_m - c_0} . \tag{71.1}$$

In der *Metallurgie* kann auf diesem Wege schneller als nach den bisher angewendeten Methoden eine quantitative Bestimmung des physikalisch gelösten und chemisch gebundenen Sauerstoffs in Metallen wie Cr, Ti, Cu, Mn vorgenommen werden. Es wird der zu untersuchenden Metallprobe beispielsweise aus Cr, in welcher Sauerstoff in unbekannten Mengen x mit der natürlichen relativen Häufigkeit c_0 des Isotops O^{18} enthalten sein möge, eine abgewogene Menge a von Cr zugesetzt, in welcher eine bekannte Menge markierter Sauerstoff enthalten ist. In diesem Sauerstoff sei das Isotop O^{18} auf die Häufigkeit c_a angereichert. Weiter wird eine kleine Menge sauerstofffreier Graphit zugesetzt und das Metall bei 1450 °C geschmolzen, wodurch eine isotopenmäßige Durchmischung bewirkt wird.

Durch die Gegenwart des Graphits wird etwas CO gebildet, welches für die massenspektrometrische Isotopenanalyse des Sauerstoffs benutzt wird. Diese ergibt die nach der Durchmischung der Sauerstoff-Isotope resultierende Häufigkeit c_m des Isotops O^{18}. Durch Anwendung der Formel (71.1) wird die gesuchte Sauerstoffmenge x berechnet.

Auch auf dem Gebiete der *Physiologie* sind mit Hilfe der Isotopenverdünnungsmethode interessante Ergebnisse erzielt worden. So läßt sich am Tier wie am Menschen die Menge des austauschfähigen Wassers feststellen. Eine derartige Untersuchung am Menschen erfordert eine Gabe von 50 ml schwerem Wasser. Nach etwa 3 Stunden ist der Austausch vollzogen, und die Isotopenanalyse zur Bestimmung des Wertes c_m kann ausgeführt werden. Für Männer ergaben sich 55,9 bis 70,3% und für Frauen 45,6 bis 59,9% des Körpergewichtes.

Bei derartigen quantitativen Analysen nach der Isotopenverdünnungsmethode ist im allgemeinen die Menge der zugesetzten stabilisotop markierten Verbindung klein gegenüber der zu bestimmenden Menge der Verbindung:

$$a \ll x;$$

entsprechend erhält man

$$c_m \text{ nahe } c_0,$$

so daß die Beziehung gilt

$$\frac{c_a - c_m}{c_m - c_0} \gg 1.$$

Die Isotopenverdünnungsmethode hat für den quantitativen Nachweis äußerst geringer Mengen zahlreicher chemischer Elemente, die sog. *Spurenanalyse*, besondere Bedeutung erlangt. Hierbei wählt man im allgemeinen

$$a \gg x$$

und erhält entsprechend

$$c_m \quad \text{nahe} \quad c_a,$$

so daß gilt

$$\frac{c_a - c_m}{c_m - c_0} \ll 1.$$

Nimmt man an, daß $a + x$, d.h. im wesentlichen a, für die massenspektrometrische Isotopenanalyse voll ausgenutzt werde, und bedenkt man, daß insbesondere für solche Elemente, deren Ionen mit einer thermischen Ionenquelle erhalten werden, wie beispielsweise die Alkali-Metalle, nur sehr geringe Substanzmengen benötigt werden, so ist verständlich, daß nach dieser Methode äußerst kleine Mengen eines Elements quantitativ nachgewiesen werden können. Diese Methode ist der optischen Spektralanalyse bedeutend überlegen.

§ 72. Gegenüberstellung der stabilisotopen und der radioaktiven Markierung

Eine Gegenüberstellung der Markierungen erübrigt sich für die Elemente N und O, für die es nur radioaktive Isotope von derart kurzer Halbwertszeit gibt, daß mit ihnen eine Markierung kaum möglich ist; hier ist zumeist nur die Markierung durch die seltenen stabilen Isotope N^{15} und O^{18} möglich. In allen Fällen, wo eine Markierung des Wasserstoffs, des Kohlenstoffs und des Schwefels erfolgen soll, ist eine Abwägung der Vor- und Nachteile der stabilisotopen bzw. radioaktiven Markierung erforderlich, um die für die spezielle Aufgabe günstigste Lösung zu finden.

Man kann sich beispielsweise zur Markierung mit den stabilen Isotopen D, C^{13} und S^{34} oder zur Anwendung der radioaktiven Isotope T, C^{14} und S^{35} entschließen. Ein erster wesentlicher Punkt, der bei dieser Wahl zu berücksichtigen ist, ist der, daß die Verwendung radioaktiver Isotope sorgfältige *Schutzmaßnahmen* erfordert, die sich im Falle der genannten Isotope insbesondere darauf beziehen, mit größter Sorgfalt eine Inkorporation der radioaktiven Isotope zu vermeiden. Die Anwendung der stabilen Isotope erfordert derartige Vorsichtsmaßnahmen nicht, vielmehr können diese Stoffe an jedem normalen chemischen oder biologischen Arbeitsplatz angewendet werden. Die Markierung durch stabile Isotope ermöglicht ohne Gefahr für den Experimentator und auch ohne die bei Anwendung radioaktiver Isotope entstehenden Probleme der Beseitigung der Versuchsreste die Verarbeitung von bedeutenden Mengen markierter Substanz.

Durch die Markierung mit radioaktiven Isotopen können unter Wirkung ihrer Strahlung *Zerfallsreaktionen* erzeugt werden, welche ohne die radioaktive Markierung nicht auftreten. Bei Untersuchungen an Pflanzen und Tieren mit radioaktiv markierten Verbindungen sind in Anbetracht der hochkomplizierten chemischen Körper, Reaktionsketten und Gleichgewichte Veränderungen der untersuchten Vorgänge möglich.

Bei der Anwendung radioaktiver Isotope ist ferner in vielen Fällen der *zeitliche Abfall der Aktivität* zu berücksichtigen. Bei der Benutzung von stabilen Isotopen können dagegen die Experimente von beliebiger Dauer sein. Stabilisotop markierte Verbindungen können beliebig lange gelagert werden, ohne daß sich ihre Markierung verändert. Der Versand stabilisotop markierter Substanzen wie auch der Meßproben kann wie der von normalen Laborchemikalien erfolgen.

Die Messung der Häufigkeit der stabilen Isotope des markierten Elementes in dem anzuwendenden Präparat kann zu einem beliebigen Zeitpunkt vor der Anwendung ausgeführt und zu einem beliebigen Zeitpunkt nach Beendigung kontrolliert werden. Auch die während eines Versuchs entnommenen Meßproben stellen zeitlose Dokumente dar, die jederzeit nachprüfbar sind.

Obwohl die Anwendung radioaktiver Isotope wesentlich größere Isotopenverdünnungen erlaubt, als sie für stabile Isotope möglich sind, wird hierdurch der Bereich für die Anwendung der stabilen Isotope nicht wesentlich eingeschränkt, da die meisten in Frage stehenden Probleme keine extremen Isotopenverdünnungen erfordern.

§ 73. Einige Beispiele für die Anwendung stabiler Isotope in der Physik

Werden hochangereicherte, in der Natur seltene stabile Isotope an geeigneten Stellen in Moleküle eingebaut, so entstehen sog. isotopensubstituierte Moleküle. Durch Analyse der Schwingungsspektren des Moleküls normaler Isotopenzusammensetzung und derjenigen des isotopensubstituierten Moleküls sind *Berechnungen von Molekülparametern,* wie Atomabstände im Molekül und Trägheitsmomente von Molekülen, möglich.

Für die hochauflösende *Massenspektrographie* wie auch für die Mikrowellen-Spektroskopie zur Präzisionsbestimmung von Atommassen führt die Anwendung angereicherter seltener stabiler Isotope zur Erhöhung der Meßgenauigkeit, da auf diese Weise die Abstände von Massenlinien bzw. Resonanzlinien vergleichbarer Intensität vermessen werden können. Die durch die Masse des Atomkerns und die Atomhülle bedingten physikalischen und chemischen Eigenschaften der Isotope eines chemischen Elements weisen nur relativ geringe Unterschiede auf, die entweder direkt auf den Massenunterschieden der Atomkerne beruhen, wie Diffusionskoeffizient, Dichte und Struktur der Atom- und Molekülspektren, oder die indirekt durch die Massenunterschiede der Atomkerne über Unterschiede im Schwingungsverhalten isotoper Moleküle hervorgerufen werden, wie die Gleichgewichtskonstanten chemischer Isotopenaustauschsysteme und reaktionskinetische Isotopieeffekte (vgl. Abschnitt C dieses Bandes).

Auch in der *Massenspektrometrie* werden isotopensubstituierte Moleküle mit Nutzen angewandt. Durch Markierung der untersuchten Verbindungen an verschiedenen Stellen ihrer Moleküle wird die Zuordnung der beobachteten Massenlinien zu bestimmten Molekülbruchstücken ermöglicht.

Isotopieeffekte sind auch auf dem Gebiete der Tieftemperaturphysik festgestellt worden. So wurde für die einzelnen Isotope verschiedener Elemente (z.B. Zinn und Quecksilber) eine Abhängigkeit der Sprungtemperatur T_S der elektrischen Supraleitfähigkeit von der Masse des Isotops festgestellt, die durch die folgende Beziehung dargestellt wird:

$$T_S \cdot \sqrt{M} = \text{const.}$$

Auch für die *Wärmeleitfähigkeit* sind Isotopieeffekte bekannt. Zum Beispiel ist die Wärmeleitfähigkeit von isotopenreinem Germanium bei tiefen Temperaturen bedeutend größer als die von Germanium natürlicher Isotopenzusammensetzung. Diese Erscheinung ist dadurch zu erklären, daß in einem isotopenreinen Kristallgitter die Phononen weniger streuende Unregelmäßigkeiten vorfinden als in dem Kristallgitter eines Isotopengemisches. Analoge Effekte müssen für die elektrische Leitfähigkeit bestehen.

Ein weiteres Beispiel für die Anwendung eines isolierten stabilen Isotops ist die Herstellung eines *Wellenlängen-Normals* mittels des Isotops Kr^{86}. Von einem optischen Wellenlängen-Normal muß die Bedingung erfüllt werden, daß die benutzte Spektrallinie keine Hyperfeinstruktur aufweist, wie sie durch Isotopieeffekte und einen von Null verschiedenen Kernspin hervorgerufen wird. Das alte, auf einen Vorschlag von MICHELSON zurückgehende Wellenlängen-Normal, die rote Cadmium-Linie, erfüllt diese Bedingung nicht. Das Element Cadmium ist aus 8 stabilen Isotopen zusammengesetzt, und die Isotope Cd^{111} und Cd^{113} besitzen den Kernspin $\frac{1}{2}$.

Als nächstes wurde die Schaffung eines geeigneteren Wellenlängen-Normals durch Verwendung des reinen stabilen Quecksilber-Isotops Hg^{198} mit dem Spin 0 unternommen.

Das reine Isotop Hg^{198} wurde nicht durch Isotopentrennung, sondern durch die Bestrahlung von Gold mit thermischen Neutronen erhalten:

$$Au^{197} + n \rightarrow Au^{198} + \beta^- \rightarrow Hg^{198} + \beta^-.$$

Inzwischen hat man sich endgültig für das Krypton-Isotop Kr^{86} und seine orange Linie entschieden. Auch dieses Isotop hat den Kernspin 0. Es läßt sich von den übrigen Isotopen des Kryptons, Kr^{78}, Kr^{80}, Kr^{82}, Kr^{83} und Kr^{84}, durch Thermodiffusion trennen. Wegen der großen Masse des Isotops ist bei Kühlung der Entladungsröhre mit flüssiger Luft die Linienverbreiterung durch Doppler-Effekt sehr gering. Das Meter ist als das 1 650 763,73fache der Hochvakuum-Wellenlänge der orangen Linie des Kr^{86} definiert.

Auch in der *Kernphysik* werden getrennte oder angereicherte stabile Isotope oft angewandt, da die Kerne der verschiedenen Isotope eines Elements kernphysikalisch ganz verschiedene Eigenschaften haben. Als Beispiel sei die Verwendung des angereicherten Borisotops B^{10} in Zählrohren für den Nachweis langsamer Neutronen erwähnt (vgl. Bd. I, S. 141).

Auch bei der Herstellung von künstlich radioaktiven Nukliden durch Bestrahlung in Reaktoren oder Beschleunigern kann durch Verwendung angereicherter Isotopengemische die Wirtschaftlichkeit dieser Produktion wesentlich erhöht werden. In der Regel tritt nur für eines von den Isotopen eines Elements die gewünschte Kernreaktion auf; man kann also die Ausbeute wesentlich erhöhen, indem man anstelle des natürlichen Isotopengemisches ein an diesem Isotop angereichertes Gemisch benutzt. So werden durch die Bestrahlung von Eisen mit thermischen Neutronen die beiden radioaktiven Isotope Fe^{55} und Fe^{59} gebildet:

$$Fe^{54} + n - \gamma \rightarrow Fe^{55} \xrightarrow{K} Mn^{55} + \gamma \qquad (T_{1/2} = 2{,}60\ a),$$

$$Fe^{58} + n - \gamma \rightarrow Fe^{59} \rightarrow Co^{59} + \beta^- + \gamma \quad (T_{1/2} = 45{,}1\ d).$$

Während für metallurgische Untersuchungen, Verschleißprüfungen usw. die Verwendung des langlebigen Isotops Fe^{55} üblich ist, bevorzugt man für die Lösung der zahlreichen biologischen und medizinischen Probleme das Isotop Fe^{59}, welches wegen seiner kürzeren Halbwertszeit von geringerer schädigender Wirkung ist.

Nun sind die Bedingungen für die Bildung des radioaktiven Isotops Fe^{59} bei Bestrahlung von Eisen natürlicher Isotopenzusammensetzung denkbar ungünstig. Die relative Häufigkeit des stabilen Isotops Fe^{58} beträgt nur 0,34% und der Wirkungsquerschnitt für die Aktivierung durch thermische Neutronen nur 0,9 barn, der damit kleiner ist als der Wirkungsquerschnitt der übrigen stabilen Isotope des Eisens für die Absorption thermischer Neutronen. Durch Anreicherung des stabilen Isotops Fe^{58} auf beispielsweise 30% mit Hilfe des elektromagnetischen Massentrenners werden die Bedingungen für die Bildung des gewünschten radioaktiven Isotops Fe^{59} bedeutend verbessert.

LITERATUR

[B 61-1] Бродский, А. И., Химия изотопов (Brodski, A. I., Isotopenchemie); deutsch: Berlin 1961

[W 57-1] Walcher, W., Isotope, ihre Herstellung und Messung, Die Naturwiss. **44**, 6, 132 (1957)

SPEZIELLE LITERATUR zu § 67

[B 62-1] Birkenfeld, H., G. Haase und H. Zahn, Massenspektrometrische Isotopenanalyse, Berlin 1962

[E 53-1] Ewald, H., und H. Hintenberger, Methoden und Anwendungen der Massenspektroskopie, Weinheim/Bergstraße 1953

[H 55-1] Hoyer, H., Analytische Bestimmung und Anwendung nichtstrahlender Isotope, in: Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. III, Teil 1, 4. Aufl., Stuttgart 1955

[J 55-1] Jenckel, L., und E. Dörnenburg, Massenspektrometrische Methoden, in: Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. III, Teil 1, 4. Aufl., Stuttgart 1955

[K 51-1] Kirshenbaum, J., H. C. Urey and G. M. Murphy, Physical Properties and Analysis of Heavy Water, New York 1951

[R 56-1] Rieck, G. R., Einführung in die Massenspektroskopie, Berlin 1956

[S 60-1] Шатенштейн, А. И., и др., Изотопный анализ воды (Schatenstein, A. I., und Mitarb., Isotopenanalyse des Wassers); deutsch: Berlin 1960

zu § 68

[M 57-1] Maass, I., Herstellung von Gasproben zur massenspektrometrischen Bestimmung von Isotopenhäufigkeiten, Chem. Techn. **9**, 333 (1957)

zu § 69

[F 57-1] Faul, H., Nuclear Geology, 3. Aufl., New York 1957

[I 53-1] Ingerson, E., Nonradiogenic Isotopes in Geology: A review. Bull. geol. Soc. America **64**, 301 (1953)

[R 54-1] Rankama, K., Isotope Geology, London 1954

zu § 70

[A 44-1] Ardenne, M. v., Die physikalischen Grundlagen der Anwendung radioaktiver oder stabiler Isotope als Indikatoren, Berlin 1944

[C 57-1] Advances in Catalysis, Bd. 9, New York 1957

[D 52-1] Dole, M., The Chemistry of the Isotopes of Oxygen, Chem. Rev. **51**, 263 (1952)

[G 43-1] Geib, K. H., Anwendung von Isotopen bei der Untersuchung heterogener Vorgänge, in: Handbuch der Katalyse, Bd. 6, S. 36, Wien 1943

[H 58-1] Hübner, G., Die Anwendung stabiler Isotope in der Biologie, I. Teil: Der Stoffwechsel der Pflanzen, Chem. Techn. **10**, 699 (1958); II. Teil: Tierphysiologie und Medizin, Isotopentechnik (in Vorbereitung)

[L 60-1] LINSER, H., und K. KAINDL, Isotope in der Landwirtschaft, Hamburg/Berlin 1960

[M 53-1] MAURER, W., und K. SCHMEISER, Stabile Isotope und ihre Anwendung als Indikatoren, in: HOPPE-SEYLER-THIERFELDER, Handbuch der physiologischen und pathologisch-chemischen Analyse, Bd. II, 10. Aufl., Berlin 1953

[M 58-1] MURRAY, A., and D. L. WILLIAMS, Organic Synthesis with Isotopes, Bd. I and II, New York, London 1958

[R 39-1] REITZ, O., Methoden und Ergebnisse der Anwendung der Isotope in der Chemie (mit Ausnahme des schweren Wasserstoffs), Z. Elektrochem. **45**, 100 (1939)

[R 62-1] Рогинский, С. З., Теоретические основы изотопных методов изучения химических реакций (ROGINSKI, S. S., Theoretische Grundlagen von Isotopenmethoden zur Untersuchung chemischer Reaktionen); deutsch: Berlin 1962

[S 55-1] SCHACHINGER, L., Das Arbeiten mit stabilen Isotopen, in: HOPPE-SEYLER-THIERFELDER, Handbuch der physiologischen und pathologisch-chemischen Analyse, Bd. II, Berlin 1955

[S 57-1] STRANKS, D. R., and R. G. WILKINS, Isotopic Tracer Investigations of Mechanism and Structure in Inorganic Chemistry, Chem. Rev. **57**, 5, 743 (1957)

[S 59-1] SAMUEL, D., and F. STECKEL, Bibliography of the Stable Isotopes of Oxygen, London 1959

[W 54-1] WEYGAND, F., und H. GRISEBACH, Die Anwendung von Isotopen in der organischen Chemie, Fortschr. chem. Forschg. **3**, 108 (1954)

[W 55-1] WEYGAND, F., und H. SIMON, Herstellung isotopenhaltiger organischer Verbindungen, in: HOUBEN-WEYL, Methoden der organischen Chemie, Bd. IV, Teil 2, 4. Aufl., Stuttgart 1955

zu § 73

[H 45-1] HERZBERG, G., Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, New York 1945

[K 58-1] KOCH, J., R. H. V. M. DAWTON, M. L. SMITH and W. WALCHER, Electromagnetic Isotope Separators and Applications of Electromagnetically Enriched Isotopes, Amsterdam 1958

H. ISOTOPE IN MEDIZIN UND BIOLOGIE

XVII. Isotope in der medizinischen Diagnostik

Die überaus große Bedeutung, welche die Kernphysik und ihre Methoden für die so fern abliegenden Gebiete der Medizin und Biologie erlangt hat, beruht nicht zuletzt auf einer Methode, die G. v. HEVESY und F. PANETH [H 13-1] bereits vor mehr als 40 Jahren in die experimentelle Forschung eingeführt haben. Der Grundgedanke dieses als *Indikatormethode* bekannten Verfahrens ist äußerst einfach: Einem Stoff bzw. einer chemischen Verbindung, deren Verhalten oder Schicksal während eines im pflanzlichen oder tierischen Organismus ablaufenden Vorganges verfolgt werden soll, werden in eben nachweisbarer Menge solche Atome hinzugefügt, die – ohne sich in ihrem chemischen oder biologischen Verhalten von den übrigen zu unterscheiden oder deren Verhalten zu beeinflussen – während oder nach Ablauf des Vorganges messend erfaßt werden können. Da von der Ausgangssubstanz durch die Art und Weise ihrer Präparation bekannt ist, an welchen Stellen ihre Moleküle durch diese andersartigen Atome *markiert* sind, lassen sich so Einblicke in die ablaufende Reaktion gewinnen, die mit keiner anderen Methode der experimentellen Wissenschaft zu erhalten sind. Einige wichtige Beispiele, die wir aus der Fülle des bisher vorliegenden Materials herausgreifen und im folgenden etwas näher besprechen wollen, werden uns die Möglichkeiten und Grenzen der Indikatormethode in der Medizin und Biologie am besten vor Augen führen.

§ 74. Stabile Isotope als Indikatoren

Wenn von der Indikatormethode die Rede ist, wird im allgemeinen fast nur an die Verwendung von radioaktiven Isotopen gedacht. Dies hat seinen Grund in dem Umstand, daß die weitaus überwiegende Anzahl der einschlägigen Untersuchungen mit diesen Radio-Isotopen gemacht worden sind und werden. Aber gerade bei einigen biologisch wichtigen Elementen kleiner Ordnungszahl versagen wegen ihrer für Versuchszwecke nicht geeigneten Eigenschaften die radioaktiven Isotope. Man muß in solchen Fällen trotz der schwierigeren und mühsameren Untersuchungsverfahren auf stabile Isotope zurückgreifen, mit denen sich im Prinzip genauso wie mit radioaktiven Isotopen Indikatoruntersuchungen durchführen lassen. (Vgl. auch Abschnitt G.)

Als stabile *Indikatoren* kommen vor allem C^{13}, N^{15} und O^{18} in Frage, außerdem natürlich noch H^2 (über den schweren Wasserstoff s. weiter unten). Gegenüber der An-

wendung radioaktiver Indikatoren sind Untersuchungen mit stabilen u.a. insofern etwas schwieriger, als bei der Auswertung zu beachten ist, daß der Indikator auch bereits im natürlichen Isotopengemisch vorhanden ist. Wenn z.B. bei Verwendung von O^{18} die zu einem Versuch benutzte Ausgangssubstanz statt natürlicherweise 0,2 % O^{18}-Atome 5,2% dieser Atomart enthält und wenn die massenspektrometrische Untersuchung einer Probe nach Beendigung des Versuches einen Gehalt von 0,7% O^{18}-Atomen ergibt, dann ist während des Versuches offenbar eine Verdünnung um den Faktor 10 eingetreten. Dies bedeutet, daß nur $\frac{1}{10}$ der Sauerstoffatome der untersuchten Probe aus der angereicherten Ausgangssubstanz stammen. Wenn – allgemein ausgedrückt – c_0 den Prozentsatz der Indikatoratome im natürlichen Gemisch, c_a den Prozentsatz im angereicherten Ausgangspräparat, und c_m den Prozentsatz in der untersuchten Versuchsprobe bedeuten, dann erhält man den Verdünnungsfaktor V aus der Beziehung

$$V = \frac{c_a - c_0}{c_m - c_0}. \tag{74.1}$$

Experimentell kann man bei Verwendung von C^{13} noch Verdünnungen bis zu $1 : 10^4$, bei N^{15} bis zu $1 : 3 \cdot 10^4$, bei O^{18} bis zu $1 : 5 \cdot 10^4$ und bei H^2 bis zu $1 : 10^5$ massenspektrometrisch erfassen. Die Nachweisempfindlichkeit bei radioaktiven Indikatoren ist wesentlich größer; in günstigen Fällen liegt hier die noch nachweisbare Verdünnung der Ausgangssubstanz noch unter $1 : 10^9$.

Wenn als stabiler Indikator *Deuterium* verwendet wird, dann ist es wegen des großen relativen Massenunterschiedes der beiden Wasserstoff-Isotope, der sich sehr merkbar auf die physikalischen Eigenschaften von leichtem und schwerem Wasser (Tabelle 27) auswirkt, meist nicht notwendig, massenspektrometrisch zu arbeiten. Man kann andere bequemere Methoden, z. B. Bestimmung der Dichte, des Schmelzpunktes oder des Siedepunktes, Messungen im Ultrarot-Absorptionsspektrum, Viskositätsbestimmungen usw. anwenden, um den Gehalt des Wassers an Deuterium zu ermitteln (vgl. § 67). Allerdings ist es dazu nötig, den Wasserstoff der Proben

Tabelle 27. Physikalische Eigenschaften von leichtem und schwerem Wasser

Eigenschaft	H_2O	D_2O
Dichte bei 20°C in g cm^{-3}	0,9982	1,1050
Temperatur größter Dichte in °C	4,0	11,6
Molvolumen bei 20°C in cm^3 Mol^{-1}	18,049	18,124
Schmelzpunkt bei 760 Torr in °C	0,00	3,82
Schmelzwärme bei 760 Torr in kcal Mol^{-1}	1,437	1,523
Siedepunkt bei 760 Torr in °C	100,00	101,42
Dampfdruck bei 100 °C in Torr	760	721,6
Verdampfungswärme bei 760 Torr in kcal Mol^{-1}	9,70	9,96
Oberflächenspannung bei 20°C in dyn cm^{-1} (gegen den eigenen Dampf)	72,75	67,8
Viskosität bei 20 °C	10,1	12,6
Ionenprodukt $[H^{\cdot}]$ $[OH^-]$ bei Zimmertemperatur	$1 \cdot 10^{-14}$	$0{,}16 \cdot 10^{-14}$
Dielektrizitätskonstante	80	81,5

unter entsprechenden Kautelen quantitativ zu Wasser zu verbrennen. – Prinzipiell ist bei der Anwendung des Deuteriums als Indikator zu beachten, daß es sich wegen seines 100%igen Massenunterschiedes auch in chemischer Hinsicht anders verhalten kann als gewöhnlicher Wasserstoff und daß schweres Wasser in höherer Konzentration toxisch wirkt. Einzeller vertragen ohne Herabsetzung ihrer Lebensfähigkeit Konzentrationen bis zu 50% D_2O [R 35-1]. In 92%igem D_2O gehen gewisse Protozoen, kleinere Fische und Würmer zugrunde. Hefezellen bleiben auch in reinem D_2O am Leben, doch ist ihre Atmung und Gärung außerordentlich verlangsamt. Zur Erklärung dafür, daß in D_2O die Keimung von verschiedenen Pflanzensamen gehemmt ist, ziehen H. A. CRUMLEY und S. L. MEYER [C 50-1] die gegenüber H_2O verringerte Diffusionsgeschwindigkeit des D_2O (größere Masse des D-Atoms!) heran. Andererseits haben G. v. HEVESY und E. HOFER [H 34-1] gefunden, daß bei kleineren Konzentrationen der Organismus zwischen Deuterium und gewöhnlichem Wasserstoff nicht zu differenzieren vermag. Sie fanden die mittlere Verweilzeit eines Wassermoleküls im menschlichen Körper zu 14 Tagen.

Die Bedeutung des schweren Wasserstoffes als Indikator ist in erster Linie durch seine Eigenschaft gegeben, daß er stabil in das Kohlenstoffgerüst irgendeiner organischen Verbindung eingebaut werden kann. Die betreffende organische Verbindung ist dadurch markiert und kann auf ihrem Weg durch den Organismus verfolgt werden. Markierungen mit Deuterium sind sehr wertvoll für die Erforschung des Fettsäure- und Lipoidstoffwechsels. Man hat so z.B. gefunden, daß höhere Fettsäuren sehr schnell in den Fettgeweben und Depotfetten innerer Organe, bevorzugt in der Leber abgelagert, niedere Fettsäuren dagegen bald nach der Zufuhr oxydiert werden [S 35-1]. Auch für Untersuchungen über den Stoffwechsel der Proteine und Aminosäuren ist die Markierung mit Deuterium äußerst wertvoll, während bei der Markierung von Kohlehydraten mit D wegen der Austauschfähigkeit der Atome in der Aminogruppe und in der Carboxylgruppe gewisse Vorsicht geboten erscheint. Der Austausch der zur Markierung verwendeten Atomarten mit anderen Atomen des gleichen Elementes in nicht interessierenden Molekülen ist überhaupt eine der wichtigsten Fehlerquellen bei allen biologischen Anwendungen der Indikatormethode mit stabilen und mit radioaktiven Isotopen. Stets ist eine besondere Diskussion vor der Herleitung von Schlußfolgerungen aus den Meßergebnissen notwendig, wie groß dieser Einfluß sein kann.

Ein Problem, das mit D als Indikator angegangen worden ist, ist die Ermittlung des prozentualen *Wassergehaltes* des menschlichen Körpers, eine Aufgabe, die mit dieser modernen Methodik erstmals von G. v. HEVESY und E. HOFER [H 34-1] bearbeitet wurde. Schweres Wasser kann intravenös, subkutan oder per os dem Körper zugeführt werden. Je nach der Applikationsart vermischt sich die zugeführte Menge von D_2O in kürzerer oder längerer Zeit vollkommen gleichmäßig mit dem im Organismus vorhandenen Körperwasser. Da – wie schon erwähnt – der Organismus bei kleineren Konzentrationen nicht zwischen H_2O und D_2O unterscheidet, kann, nachdem gleichmäßige Vermischung eingetreten ist, sowohl aus dem D_2O-Gehalt des Blutserums, als auch des Harns auf die gesamte, im Körper vorhandene Wassermenge rückgeschlossen werden. G. v. HEVESY und HOFER fanden so den

Wassergehalt des Organismus zu 63% und P. R. SCHLOERB und Mitarbeiter [S 50-1] an vergrößertem Versuchsmaterial im Mittel bei Männern zu 61,8% und bei Frauen zu 51,9% des Körpergewichtes. Der oben erwähnte „Austauschfehler“ wird dabei von v. HEVESY [H 40-1] zu 0,5 bis 2% und von SCHLOERB zu 0,5 bis 1,5% geschätzt (vgl. auch § 71).

Das Isotop C^{13} wird, obwohl in C^{11} ein geeignetes radioaktives Isotop zur Verfügung steht, oft zur Markierung benutzt, denn seine Verwendung zusammen mit C^{14} bietet die Möglichkeit zu doppelter Markierung derselben Substanz an verschiedenen Stellen des Moleküls. C^{13} wird in Dioxydform massenspektrometrisch bestimmt.

Das Isotop N^{15} besitzt gegenüber den anderen stabilen Indikatoren den Vorteil, daß es chemisch träge, also nicht austauschfreudig ist. Bei der Herstellung und Aufbewahrung von mit N^{15} markierten Stoffen brauchen deshalb keinerlei Vorsichtsmaßnahmen getroffen zu werden. Naturgemäß eignet sich N^{15} besonders zur Signierung von Eiweißkörpern und von Purinen. Der Nachweis erfolgt in Gasform entweder massenspektrometrisch oder durch Messungen im UV-Bandenspektrum.

Da Sauerstoffmoleküle verhältnismäßig leicht austauschbar sind, muß bei Anwendung von O^{18} auf diese Fehlermöglichkeit besonders geachtet werden. O^{18} wird deshalb auch verhältnismäßig selten als Indikator benutzt, obwohl dieses Isotop ohne Zweifel natürlich unter entsprechenden Kautelen und mit der notwendigen Kritik auch dafür geeignet ist. Das wichtigste Problem, das mit ihm bearbeitet wurde, betrifft die Herkunft des bei der Photosynthese entwickelten Sauerstoffs. S. RUBEN und Mitarbeiter [R 41-1] konnten zeigen, daß dieser aus dem Wasser des Nährmediums stammt.

§ 75. Radioaktive Isotope als Indikatoren

Von der Verwendung radioaktiver Isotope als Indikatoren war in den Abschnitten E und F dieses Bandes schon die Rede, so daß an dieser Stelle nur das für die biologische und medizinische Anwendung Spezifische zu erwähnen ist. Der erste Grundsatz allen ärztlichen Handelns, das nil nocere, ist natürlich auch für den Gebrauch von radioaktiven Nukliden in der Medizin oberstes Gesetz. Dies bedeutet für die medizinische Anwendung der Indikatormethode gewisse Beschränkungen sowohl hinsichtlich ihrer *Einsetzbarkeit*, als auch bezüglich der *Anzahl der* für diese Zwecke *geeigneten Isotope*.

Was die Einsetzbarkeit betrifft, so hat in jüngster Zeit vor allem A. LACASSAGNE ernstlich vor einem Mißbrauch der radioaktiven Isotope als Indikatoren in der Medizin gewarnt; doch ist dieser ganze Fragenkomplex eine Angelegenheit des Arztes und nicht des Physikers, so daß an dieser Stelle darüber nichts Näheres gesagt zu werden braucht.

Was den zweiten Punkt betrifft, so bestimmt vor allem die Art der emittierten Strahlung, die effektive Halbwertszeit und der chemische Charakter die Zahl der für die medizinische Anwendung geeigneten Isotope.

α-Strahler und weiche *β-Strahler* kommen nur dann als Indikatoren in Frage, wenn die Aktivitätsmessungen an aufbereiteten, d. h. in der Regel veraschten Organen

oder Geweben vorgenommen werden können. Sollen dagegen noch im Organismus befindliche radioaktive Stoffe festgestellt werden, dann müssen solche Strahler benutzt werden, deren Strahlung so energiereich ist, daß sie den Organismus verlassen und vom Meßinstrument erfaßt werden kann. Gewöhnlich und bevorzugt angewendet werden für derartige Zwecke *γ-Strahler*. Zu ihrem Nachweis wird das Zählrohr in gleichbleibendem Abstand über die Körperoberfläche entlang geführt. Eindeutiger gelingt die Feststellung eines Speicherungsortes im Organismus durch Benutzung eines Zählrohres, das derartig mit einer Bleiabschirmung versehen ist, daß es nur auf die aus einem bestimmten Raumwinkel einfallende Strahlung anspricht. Abb. 65 zeigt die Empfindlichkeitscharakteristik eines derartigen Zählrohres mit enger und weiter Bleioptik vor J^{131}.

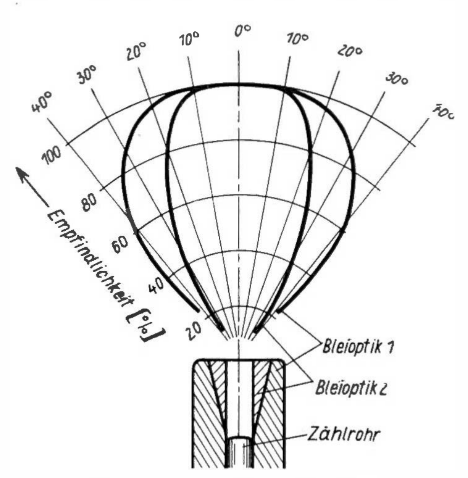


Abb. 65. Empfindlichkeitscharakteristik eines γ-Zählrohres mit enger und weiter Bleioptik (nach F. WACHSMANN)

Wichtig für die Brauchbarkeit eines radioaktiven Isotops als Indikator für medizinische Zwecke ist weiterhin seine *Halbwertszeit*. Gleichgültig, ob Untersuchungen über die räumliche oder zeitliche Verteilung von zugeführten Substanzen bzw. Elementen im Organismus durchgeführt oder ob irgendwelche Vorgänge des intermediären Stoffwechsels oder andere physiologische oder pathologische Funktionen und Zustände studiert werden sollen, stets ist dazu ein gewisser Mindestzeitbedarf notwendig, der Stunden, Tage oder Wochen betragen kann. Natürlich sind nur solche Indikatoren anwendbar, deren mittlere Lebensdauer der Versuchsdauer angepaßt ist.

Auch der *chemische Charakter* der zugeführten Atomart muß berücksichtigt werden. Gegenüber einer ganzen Reihe von chemischen Elementen verhält sich der tierische Organismus ziemlich indifferent; andere werden dagegen von bestimmten Organen oder Geweben selektiv gespeichert. Die Tabelle 28 gibt eine Zusammenstellung der Anlagerungsorte einiger radioaktiver Isotope im tierischen Organismus, soweit sie uns heute bekannt sind.

Selektiv speicherbare Isotope von langer Lebensdauer scheiden im allgemeinen im vorhinein aus der Reihe der *benutzbaren Indikatoren* aus. Besonders gefährlich sind die sog. bone-seekers (z.B. Ra^{226} und Pu^{239}), da ihre Einverleibung selbst in geringsten Mengen schwerste, ja tödliche Folgen nach sich zieht. Sie werden in der Knochensubstanz, für die ja bekanntlich ein verschwindend geringer Stoffwechsel charakteristisch ist, so stabil eingebaut, daß sie auf natürliche Weise praktisch nicht mehr aus dem Organismus entfernt werden. Wie ein inkorporiertes radioaktives Isotop sich biologisch auswirkt, dafür ist nämlich außer den schon besprochenen Faktoren auch seine Verweildauer im Organismus bestimmend. Diese

Tabelle 28. Anlagerungsorte von Isotopen im tierischen Organismus

Isotop	Halbwertszeit	bevorzugter Speicherungsort
C^{14}	5570 a	Fett
F^{18}	1,87 h	Zahndentin, Skelett
Na^{24}	15,0 h	Knochenmark, Lunge, Leber, Gesamtkörper
Si^{31}	2,62 h	Knochengewebe
P^{32}	14,30 d	Knochen, Knochenmark, Leber, Darm, Milz, Lymphknoten, Knochentumoren, Sarkomzellen
S^{35}	87,1 d	Gelenke, Haut
Cl^{36}	$3{,}1 \cdot 10^5$ a	Blutplasma, Lunge, Niere
K^{42}	12,46 h	Leber, Knochen, Nebenniere, Muskel
Ca^{45}	164 d	Knochen, Zähne, Leber
Cr^{51}	27,8 d	Nieren
Fe^{59}	45,1 d	Erythrozyten, Leber, Milz, Knochenmark, Darmschleimhaut
Co^{57}	270 d	Pankreas
Co^{60}	5,24 a	Leber
Cu^{64}	12,88 h	Leber, Niere, Knochenmark, Milz, Nebenniere, tuberkulöses Lungengewebe, Lungenneoplasmen
As^{76}	26,8 h	Niere, Leber, Geschlechtsdrüsen
Br^{82}	35,87 h	Milz, Erythrozyten, Blutplasma, Knochengewebe, Niere
$Sr^{90} + Y^{90}$	27,7 a	Skelett, Knochentumoren
Y^{91}	58,3 d	Skelett, Leber
J^{131}	8,07 d	Schilddrüse
Cs^{137}	26,6 a	Muskulatur
At^{210}	8,3 h	Schilddrüse
Ra^{226}	1617 a	Knochen
Pu^{238}	86,4 a	Skelettsystem, Leber, Milz, Niere
Pu^{239}	$2{,}436 \cdot 10^4$ a	Skelett, Leber, Milz, Niere

wird beeinflußt einerseits durch die Umwandlung der aktiven Atome in inaktive und andererseits durch die Ausscheidung der ersteren auf physiologischem Wege. Wenn der in einer einmaligen Gabe dem Organismus zugeführte radioaktive Stoff sein Verteilungsgleichgewicht erreicht hat und dieses durch eine erneute Zufuhr nicht gestört wird, dann geht die Ausscheidung der aktiven Substanz nach einem Exponentialgesetz vor sich. Man kann deshalb – in Anlehnung an die physikalischen Gesetzmäßigkeiten – sowohl eine *biologische Zerfallskonstante* λ_b, als auch eine *biologische Halbwertszeit* T_b definieren, deren Sinn klar ist. Die effektive Zerfallskonstante

$$\lambda_{\text{eff}} = \lambda_b + \lambda_{ph} \tag{75.1}$$

setzt sich dann aus der physikalischen und biologischen additiv zusammen, und man kann eine *effektive Halbwertszeit* definieren, deren Zahlenwert durch die Beziehung

$$T_{\text{eff}} = \frac{T_{ph} \cdot T_b}{T_{ph} + T_b} \tag{75.2}$$

gegeben ist. T_{eff} ist eine für die Beurteilung der biologischen Wirksamkeit sehr wichtige Größe. Um sie berechnen zu können, muß die biologische Halbwertszeit bekannt sein, die man auf experimentellem Wege erhält, indem nach Zuführung eines radioaktiven Isotops die Aktivität sämtlicher Ausscheidungen des Organismus in ihrem zeitlichen Abklingen einige Zeit lang verfolgt wird.

Für die Auswahl eines geeigneten Isotops sind außer den besprochenen noch einige andere Gesichtspunkte wichtig. Es ist selbstverständlich, daß die radioaktive Substanz, die zur Untersuchung einer medizinischen oder biologischen Reaktion verwendet werden soll, nicht ihrerseits den in Betracht kommenden Vorgang in seinem normalen Ablauf irgendwie beeinflussen oder verändern darf. Bei der Indikatormethode ist diese Forderung wohl fast immer erfüllt, denn das Wesentliche bei diesem Verfahren besteht ja darin, daß nur ein verschwindend geringer Bruchteil der zugeführten organischen Moleküle durch Einbau von radioaktiven Atomen markiert ist. Solange diese nicht zerfallen sind, unterscheiden sich die markierten und die nichtmarkierten Moleküle in ihrem chemischen Charakter überhaupt nicht voneinander. Die Markierung muß jedoch auch zumindest für die gesamte Versuchsdauer beständig sein und an der richtigen Stelle im Molekül erfolgen. Es kann nämlich im Organismus zu Austauschvorgängen zwischen einzelnen Gruppen benachbarter organischer Moleküle kommen. Wenn zufällig die Markierung an einer solchen austauschbaren Molekülgruppe vorgenommen wurde, können unter diesen Umständen Stoffwechselvorgänge, wie z.B. Umbau, Abbau usw., vorgetäuscht werden, während in Wirklichkeit nur ein einfacher Austauschprozeß vorliegt. Man kann diese Fehlermöglichkeit weitgehend ausschalten, wenn die Moleküle in ihren verschiedenen Gruppen mit verschiedenen Isotopen markiert werden. Es ist ja höchst unwahrscheinlich, daß solche Austauschvorgänge sich auf verschiedene Gruppen eines Moleküls erstrecken. Wenn mit metallischen Isotopen gearbeitet wird, ist zu beachten, daß die meistens verwendeten Lösungen, die inkorporiert werden, dissoziiert sind. Man erfaßt also nur den Stoffwechsel des Metalles, nicht aber den des ganzen komplizierten organischen Moleküls. Dieses Beispiel zeigt, wie wichtig es ist, darauf zu achten, daß die Markierung stets in demjenigen Teil eines Moleküls erfolgt, der für das untersuchte Problem wesentlich ist.

In allgemeiner Form anzugeben, wie groß die *Menge der einverleibten radioaktiven Substanz* sein muß, damit sie auf ihrem Wege durch den Organismus verfolgt werden kann, ist nicht möglich. Bestimmend hierfür sind die Art des zur Markierung benutzten Isotops, der zu untersuchende physiologische Vorgang, die Empfindlichkeit der Strahlenmeßanordnung und anderes mehr. Wie sich z.B. die physikalische Halbwertszeit auf die untere Nachweisgrenze von radioaktiven Isotopen auswirkt, geht aus einer Zusammenstellung von E. Broda und Th. Schönfeld hervor, die in der Tabelle 29 gebracht ist. Ihr ist die Verwendung eines einfachen Zählgerätes mit Geiger-Müller-Zählrohr (Ausbeute etwa 10%, Nullwert etwa 20 Impulse/min) zugrunde gelegt, das noch 10^{-10} c quantitativ zu messen gestattet.

Für konkret vorliegende, spezielle Bedingungen kann man auch jeweils *theoretisch* abschätzen, welche Mindestmengen eines zu inkorporierenden Isotops nicht unterschritten werden dürfen. Welcher Weg dazu eingeschlagen werden muß, soll

an einem bestimmten Beispiel gezeigt werden. – Wir wollen annehmen, daß ein gewöhnliches γ-Zählrohr mit einer empfindlichen Einfallfläche von 3,14 cm² vorliegt. Unter der Voraussetzung einer quasi punktförmigen Strahlenquelle in 10 cm Abstand erfaßt es also einen Raumwinkel von $2{,}5 \cdot 10^{-3}$. Sein Wirkungsgrad η für γ-Quanten soll nur 1% betragen, sein Nulleffekt ν_0 durchschnittlich 20 Impulse/min. Weiterhin soll angenommen werden, daß der Gesamteffekt ν_1 durchschnittlich 40 Impulse/min betrage. Der von der aktiven Substanz herrührende Effekt ν soll mit einer Genauigkeit von x % bestimmt werden. – Mit diesen Bezeichnungen erhält man aus der Betrachtung des statistischen Fehlers bei gleichzeitiger Berücksichtigung des Nulleffektes für den mittleren Fehler $\delta\nu$ des wirklichen Effektes ν die Beziehung

Tabelle 29.
Nachweisgrenze von radioaktiven Elementen

$T_{1/2}$	Nachweisgrenze	
	Atome	Grammatome
1 h	$2 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^{-20}$
1 d	$5 \cdot 10^5$	$8 \cdot 10^{-19}$
1 Monat	$1{,}4 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^{-17}$
1 a	$1{,}7 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^{-16}$
1000 a	$1{,}7 \cdot 10^{11}$	$3 \cdot 10^{-13}$

$$\delta\nu = \frac{x}{10^2}(\nu_1 - \nu_0) = \sqrt{\frac{\nu_0}{t_0} + \frac{\nu_1}{t_1}}, \qquad (75.3)$$

wobei t_1 die Meßdauer während des Versuches und t_0 die Meßdauer des Nulleffektes bedeuten. Da bei biologischen Versuchen t_1 meistens durch besondere, physiologisch bedingte Umstände und Erwägungen festgelegt ist, also beim Zutreffen dieser Annahme genau wie ν_0 und ν_1 eine konstante Größe darstellt, kann aus Gl. (75.3) errechnet werden, über welche Zeit t_0 der Nulleffekt gemessen werden muß, um die geforderte Meßgenauigkeit x zu erreichen. Zu beachten ist bei dieser Rechnung, daß sinnvolle Werte für t_0 nur dann erhalten werden, wenn zusätzlich die Ungleichung

$$\frac{x^2}{10^4}(\nu_1 - \nu_0)^2 > \frac{\nu.}{t_1} \qquad (75.4)$$

erfüllt ist. Dies liegt daran, daß zwischen den Größen t_1, t_0 und x ein innerer Zusammenhang besteht. In der Tabelle 30 sind einige so berechnete Wertekombinationen aufgeführt. Sehr instruktiv sind besonders die zu der Meßdauer von 20 min gehörenden Zahlenwerte. Um den prozentualen Fehler von 7,2% auf 7,1%, also

Tabelle 30. Meßdauer und Meßgenauigkeit

Registrierdauer einer Einzelmessung t_1 [min]	prozentualer Fehler des wirklichen Effektes je Zeiteinheit x [%]	notwendige Registrierdauer des Nulleffektes t_0 [min]
10	10,2	125
20	7,2	272
20	7,1	1220
30	6,0	187,5
60	4,2	515

um nur 0,1 % zu verringern, bedarf es einer Verlängerung der Registrierdauer des Nulleffektes um das etwa 4,5fache. Für die Weiterführung unserer Überlegungen wollen wir die zu einer Registrierdauer von 30 min gehörenden Zahlenwerte verwenden. Wäre das benutzte Zählrohr ein 4π-Zählrohr und besäße es einen Wirkungsgrad von 100%, so würden von ihm durchschnittlich

$$\frac{\nu \cdot 10^2}{2{,}5 \cdot 10^{-3}} = 8 \cdot 10^5 \, \frac{\text{Impulse}}{\text{min}\, 4\pi}$$

registriert werden. Wenn jede Umwandlung mit der Emission eines γ-Quants verknüpft ist, dann würden so viel Atome des Isotops durchschnittlich auch in einer Minute zerfallen. Es sei nun die spezielle Aufgabe zu erfüllen, das Isotop Na^{22} mittels der von ihm emittierten γ-Strahlung in einem 10 Tage dauernden Versuch im Organismus nachzuweisen. Die Kenndaten von Na^{22} sind:

$$\text{Halbwertszeit } T_{1/2} = 2{,}6\,\text{a} = 1{,}37 \cdot 10^6\,\text{min},$$

$$\text{Zerfallskonstante } \lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} = 0{,}507 \cdot 10^{-6}\,\text{min}^{-1}.$$

Mit Hilfe des Zerfallsgesetzes ist leicht auszurechnen, daß in der gesamten Versuchszeit nur 0,727% der zu ihrem Beginn vorhandenen Atome zerfallen. Man begeht daher keinen sehr großen Fehler, wenn man mit einem linearen Abfall der aktiven Atome während der Versuchsdauer rechnet, und erhält somit das Resultat, daß am Ende der Versuchszeit in einer Minute $0{,}505 \cdot 10^{-4}$ % der aktiven Atome eine Umwandlung erfahren. Unter Berücksichtigung der Zählrohrleistung kann man daraus die Zahl der am Ende der Versuchsdauer insgesamt vorhandenen aktiven Atome zu

$$\frac{8 \cdot 10^5}{0{,}505 \cdot 10^{-4}} \cdot 10^2 = 1{,}585 \cdot 10^{12}$$

und damit weiterhin mit Hilfe des Zerfallsgesetzes die Zahl der bei Versuchsbeginn vorhandenen Atome zu $1{,}5966 \cdot 10^{12}$ bestimmen. Das dieser Atomzahl entsprechende Gewicht ergibt sich mit Hilfe der Loschmidtschen Zahl ($L = 6{,}023 \cdot 10^{23}$) zu $5{,}83 \cdot 10^{-11}$ g oder 0,000058 γ.

Der so erhaltene Zahlenwert täuscht aber – darauf soll nur hingewiesen werden – eine größere Empfindlichkeit vor, als sie im allgemeinen tatsächlich erreicht werden kann. Bei unserem Überschlag sind nämlich zwei Umstände nicht berücksichtigt worden. Zunächst ist die Benutzung der physikalischen Halbwertszeit nicht korrekt; man müßte statt dessen mit der effektiven Halbwertszeit rechnen. Und außerdem ist die mehr oder weniger schnell und gut erfolgende Verteilung des einverleibten Isotops, die u.a. auch von der Art der Zuführung abhängt, nicht in Rechnung gezogen worden. Natürlich kann man auch das Problem der Verteilung im Organismus rechnerisch angehen; doch ist man dabei auf sehr vereinfachende, kaum mit der Wirklichkeit in Übereinstimmung zu bringende Annahmen angewiesen, weshalb an dieser Stelle darauf verzichtet werden soll. Dem Verteilungsproblem kommt in ähnlicher Form wie hier übrigens auch bei der Dosimetrie inkorporierter radioaktiver Substanzen eine grundlegende Bedeutung zu.

Sowohl die Zahlen der Tabelle 29 als auch der oben durch die Überschlagsrechnung erhaltene Einzelwert beziehen sich auf reine, trägerfreie radioaktive Elemente.

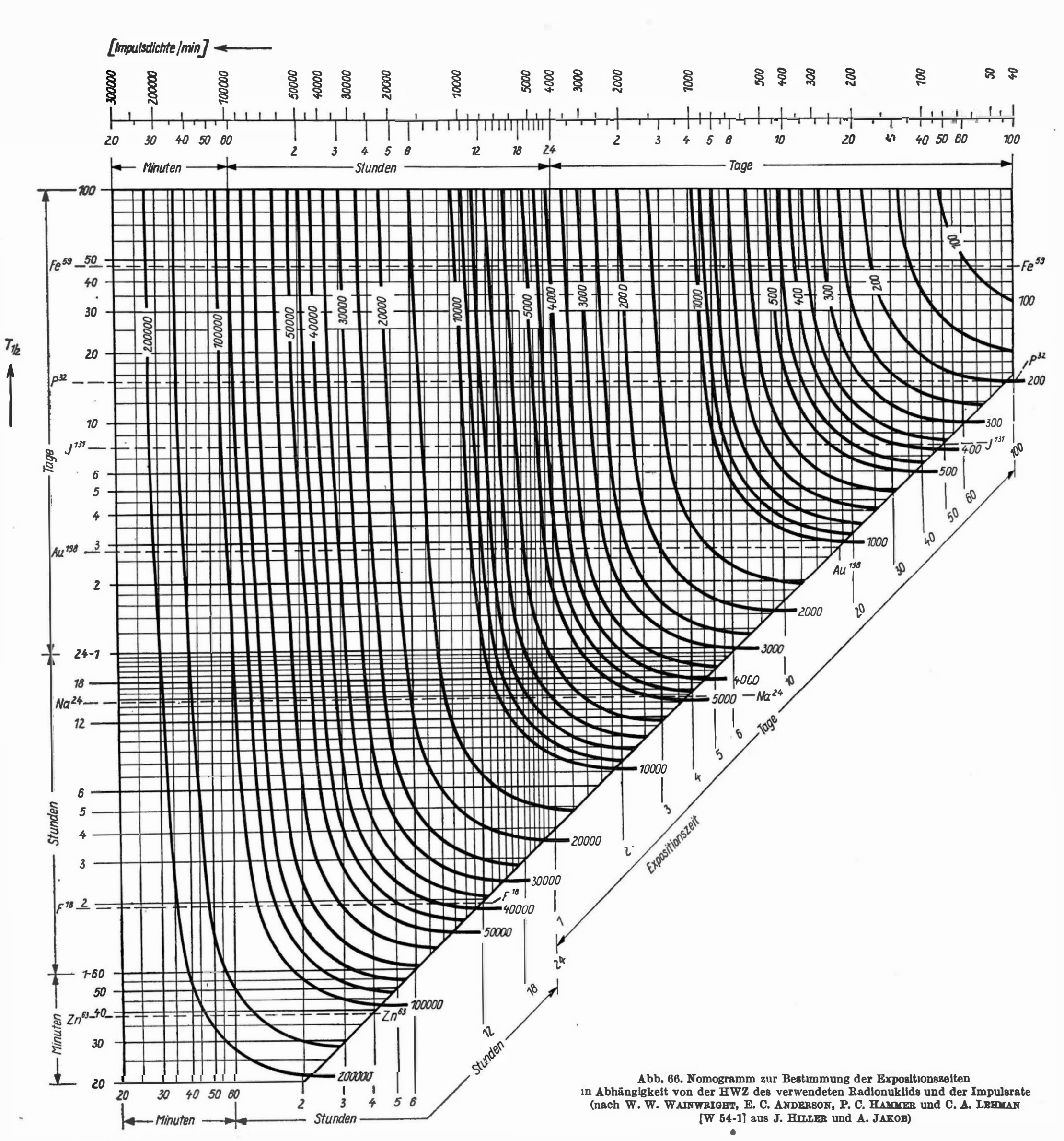


Abb. 66. Nomogramm zur Bestimmung der Expositionszeiten in Abhängigkeit von der HWZ des verwendeten Radionuklids und der Impulsrate (nach W. W. WAINWRIGHT, E. C. ANDERSON, P. C. HAMMER und C. A. LEHMAN [W 54-1] aus J. HILLER und A. JAKOB)



Die Berücksichtigung der *spezifischen Aktivität* einer vorliegenden markierten Substanz führt zu einem Schluß auf die notwendige Mindestmenge des einzuverleibenden Stoffes.

Viele für medizinische und biologische Untersuchungen in Frage kommende markierte Substanzen, auch sehr komplizierte organische Verbindungen, sind heute bereits käuflich zu erhalten. In anderen Fällen müssen sie synthetisiert werden, was bisher nur begrenzt auf chemischem Wege gelingt. Doch stehen daneben noch viele Möglichkeiten einer *Biosynthese* zur Verfügung. Es ist jedoch nicht Aufgabe dieses Abschnittes, über Synthese, Isolierung oder Reindarstellung von markierten Verbindungen zu sprechen. Hier soll nur noch kurz auf die praktische Durchführung von medizinischen und biologischen Untersuchungen mit radioaktiven Indikatoren eingegangen werden.

Man muß prinzipiell zwei Arten von Untersuchungsverfahren unterscheiden: solche, bei denen die radiometrischen Untersuchungen mit chemischen oder biochemischen Maßnahmen gekoppelt sind, und solche, bei denen dies nicht der Fall ist. Methodisch einfacher sind natürlich die letzteren. Das *Hevesy-Paneth-Verfahren* [H 13-1] benutzt die Tatsache, daß die von der Zählapparatur registrierten Impulszahlen streng proportional sind zur vorhandenen Menge der radioaktiven Substanz, wenn vergleichbare Meßbedingungen vorliegen und die spezifische Aktivität konstant ist. Durch geeignete chemische Aufbereitung werden zwei Lösungen hergestellt, eine Standardlösung, die je Volumeneinheit die Aktivität r_1 entsprechend einer Menge q der veraschten markierten Ausgangsverbindung enthält, und eine Lösung der in gleicher Weise aufbereiteten, zu untersuchenden Substanz mit der Aktivität r_2 entsprechend der Substanzmenge x. Da bei den chemischen Operationen evtl. Trägersubstanz zugefügt wurde bzw. bei der zu untersuchenden Substanz solche evtl. auch aus Begleitstoffen herrührt, verteilen sich die Aktivitäten r_1 und r_2 auf die Mengen m_1 und m_2. Da sich x zu q wie r_2 zu r_1 verhält, kann die unbekannte Substanzmenge x aus der Gleichung

$$x = \frac{\nu_2 \cdot m_2}{\nu_1 \cdot m_1} \cdot q \tag{75.5}$$

berechnet werden. ν_1 und ν_2 bedeuten hierbei die entsprechenden Impulszahlen; m_1 und m_2 müssen durch quantitative chemische Analyse ermittelt werden.

Bei dem *Verdünnungsverfahren* wird die spezifische Aktivität der Ausgangssubstanz mit derjenigen einer Mischung von Ausgangssubstanz und zu bestimmendem Stoff miteinander verglichen. Eine der Substanzen ist dabei inaktiv. Auch hierbei sind chemische Operationen nicht zu umgehen.

Die nicht mit chemischen Manipulationen gekoppelten Verfahren werden *Testverfahren* genannt. Sie können prinzipiell bei allen physiologischen und biologischen Vorgängen angewendet werden, bei denen Moleküle in Bewegung sind. Deren Ortsveränderung wird mit Hilfe einer angebrachten Markierung beobachtet. Die Anwendung einfacher chemischer Manipulationen erlaubt dabei sehr oft eine wesentlich vertiefte und präzisierte Fragestellung.

Wenn die Frage aufgeworfen wird, welche von den so überaus zahlreichen Anwendungen der Indikatormethode – auf die hier auch nicht nur auswahlsweise im

einzelnen eingegangen werden kann – bei der Beobachtung von Vorgängen, die im Organismus ablaufen, wohl am wichtigsten ist, so ist bei der außerordentlichen Fülle der behandelten Einzelfragen die Antwort sehr schwierig. In allgemeiner Form läßt sich wohl formulieren, daß die Möglichkeit, die Geschwindigkeit zu ermitteln, mit welcher atomare und molekulare Körperbestandteile erneuert werden, mit an erster Stelle steht. Von gleicher Bedeutung ist die Möglichkeit, das dynamische Gleichgewicht aller Körperbestandteile im Sinne von SCHOENHEIMER und RITTENBERG näher zu untersuchen und in einzelne Komponenten aufzuspalten. Radioaktive Indikatoren können mit Vorteil für Stoffwechseluntersuchungen, Kreislaufdiagnostik und auch für Zwecke der Tumordiagnostik herangezogen werden.

§ 76. Autoradiographie

Mit Hilfe eines geeignet ausgestatteten Zählrohres ist es zwar möglich, den Speicherungsort eines radioaktiven Nuklids im Organismus festzustellen; Aussagen über die Art und Weise der Ablagerung des Nuklids im Gewebe oder in den Zellen lassen sich jedoch auf diese Weise nicht gewinnen. Dies leistet ein Verfahren, das man heute *Autoradiographie* nennt und das bereits 1896 von HENRI BECQUEREL benutzt worden ist, als er der Académie des Sciences de Paris eine von einem Kaliumuranylsulfatkristall geschwärzte photographische Platte vorzeigte. A. LACASSAGNE und J. LATTÈS [L 24-1] gebührt das Verdienst, diese Methode für moderne Zwecke erstmals wieder aufgegriffen und adaptiert zu haben. Sie injizierten einem Kaninchen eine Poloniumsalzlösung und konnten nach einiger Zeit an histologischen Nierenschnitten, die auf eine photographische Emulsion gelegt wurden und sich so durch die emittierte α-Strahlung „selbst photographierten", feststellen, daß sich das injizierte Po fast ausschließlich in der Nierenrinde festgesetzt hatte. Heute sind die autoradiographischen Methoden sehr weit durchgebildet und verfeinert und in ihrer Leistungsfähigkeit durchaus mit den histologischen Färbemethoden zu vergleichen.

Für die Güte eines photographischen Bildes sind ganz allgemein Kontrast und Schärfe zwei wichtige Kenngrößen. Als (subjektiven) *Kontrast* empfindet das Auge die merkliche Verschiedenheit der Lichtmengen, die von zwei benachbarten Stellen einer geschwärzten photographischen Platte hindurchgelassen werden. Als (objektiven) Kontrast K definiert man den Logarithmus des Verhältnisses der beiden hindurchgelassenen Lichtmengen I_1 und I_2, der gleich der Differenz der beiden Schwärzungen S_1 und S_2 ist:

$$K = \lg \frac{I_1}{I_2} = S_2 - S_1. \tag{76.1}$$

Für den Begriff der *Schärfe* kennt man keine einfache physikalische Definition. Unter idealer Schärfe versteht man die punktförmige Abbildung eines jeden Objektpunktes. Da photographische Bilder gewöhnlich visuell beurteilt werden, ist der subjektive Kontrast maßgebend, der aus physiologischen Gründen von der Bildschärfe nicht unabhängig ist.

Sehr wichtig ist für die Güte eines Autoradiogramms die Art der Strahlung, die das nachzuweisende aktive Nuklid emittiert. γ-Strahlen sind für autoradiographische Zwecke völlig ungeeignet, denn sie würden infolge ihrer großen Durchdringungsfähigkeit nur eine allgemeine Verschleierung der Emulsion erzeugen. Auch für energiereiche β-Strahlen gilt das gleiche. Somit eignen sich nur weiche β-Strahlen und α-Strahlen, wobei bei α-Strahlen zu berücksichtigen ist, daß sie eine Zwischenschaltung einer Schutzschicht zwischen histologischem Präparat und Photoemulsion, die aus mancherlei Gründen bisweilen wünschenswert erscheint, nicht bzw. kaum zulassen.

Damit ein möglichst wirklichkeitsgetreues Abbild der Aktivitätsverteilung in einem Gewebeschnitt erhalten wird, muß das *Auflösungsvermögen* der photographischen Schicht möglichst groß sein. Es ist im wesentlichen abhängig von der Korngröße der Emulsion, der Steilheit der Schwärzungskurve, der Expositionszeit, der Streuung der Strahlen in der Photoschicht und auch von dem abzubildenden Objekt selbst. Die Größe der unentwickelten AgBr-Körner beträgt bei Feinkornemulsionen etwa 0,3 bis 0,5 μm; durch besondere Maßnahmen können aber auch noch wesentlich geringere Korndurchmesser erreicht werden. Auch die Dicke der Emulsion darf nicht zu groß sein. Üblich sind für die Autoradiographie Emulsionsdicken von etwa 5 bis 25 μm, für besondere Zwecke bis etwa 200 μm. Daß die Dicke des Gewebeschnittes Einfluß auf das Auflösungsvermögen hat, ist aus geometrischen Gründen selbstverständlich. Erfahrungsgemäß soll ein Schnitt nicht über 5 bis 10 μm dick sein. Bei Paraffineinbettung sind Schnitte von 1 μm Dicke ohne weiteres möglich. Den maßgebendsten Einfluß auf das Auflösungsvermögen besitzt aber die Größe des Zwischenraumes zwischen histologischem Präparat und photographischer Emulsion. Selbst wenn keine besondere Schutzfolie gegen etwaige chemische Einflüsse angewendet wird, was manchmal nicht zu umgehen ist, hat dieser Zwischenraum eine merkliche Größe, und es sind eine Reihe von speziellen autoradiographischen Methoden entwickelt worden mit dem Ziel, ihn möglichst klein zu halten.

Als Grenze für das erreichbare Auflösungsvermögen wird in der Literatur angegeben, daß z.Z. zwei punktförmige Strahlenquellen autoradiographisch nur dann getrennt voneinander registriert werden können, wenn ihr gegenseitiger Abstand größer ist als 1,5 μm bzw. 3 μm.

Nicht einfach ist die Vorausbestimmung der günstigsten *Expositionszeit*. Als Anhaltspunkt wird angegeben, daß bei einer durchschnittlichen Aktivität von 1 μc/cm^2 etwa 1 Stunde Exposition erforderlich ist. Da die Aktivität aber im allgemeinen sehr unterschiedlich über die Fläche des histologischen Präparates hinweg verteilt ist, ist diese Angabe wirklich nur ein ungefährer Anhaltspunkt. Maßgebend für die Schwärzung an einem bestimmten Punkt der Photoplatte ist die Zahl der dort einfallenden Teilchen. Etwa $2 \cdot 10^6$ bis 10^9 β-Teilchen je cm^2 sind erforderlich, um gute kontrastreiche Bilder zu erhalten. Natürlich kann die Zahl der einfallenden Teilchen durch eine Verlängerung der Belichtungszeit erhöht werden, doch hat es im allgemeinen keinen Sinn, die Exposition auf mehr als 2 bis 3 Halbwertszeiten des zur Markierung verwendeten Nuklids auszudehnen. Für gewöhnlich sind Vorversuche empfehlenswert, um für den gerade vorliegenden Fall die optimale Expositionszeit

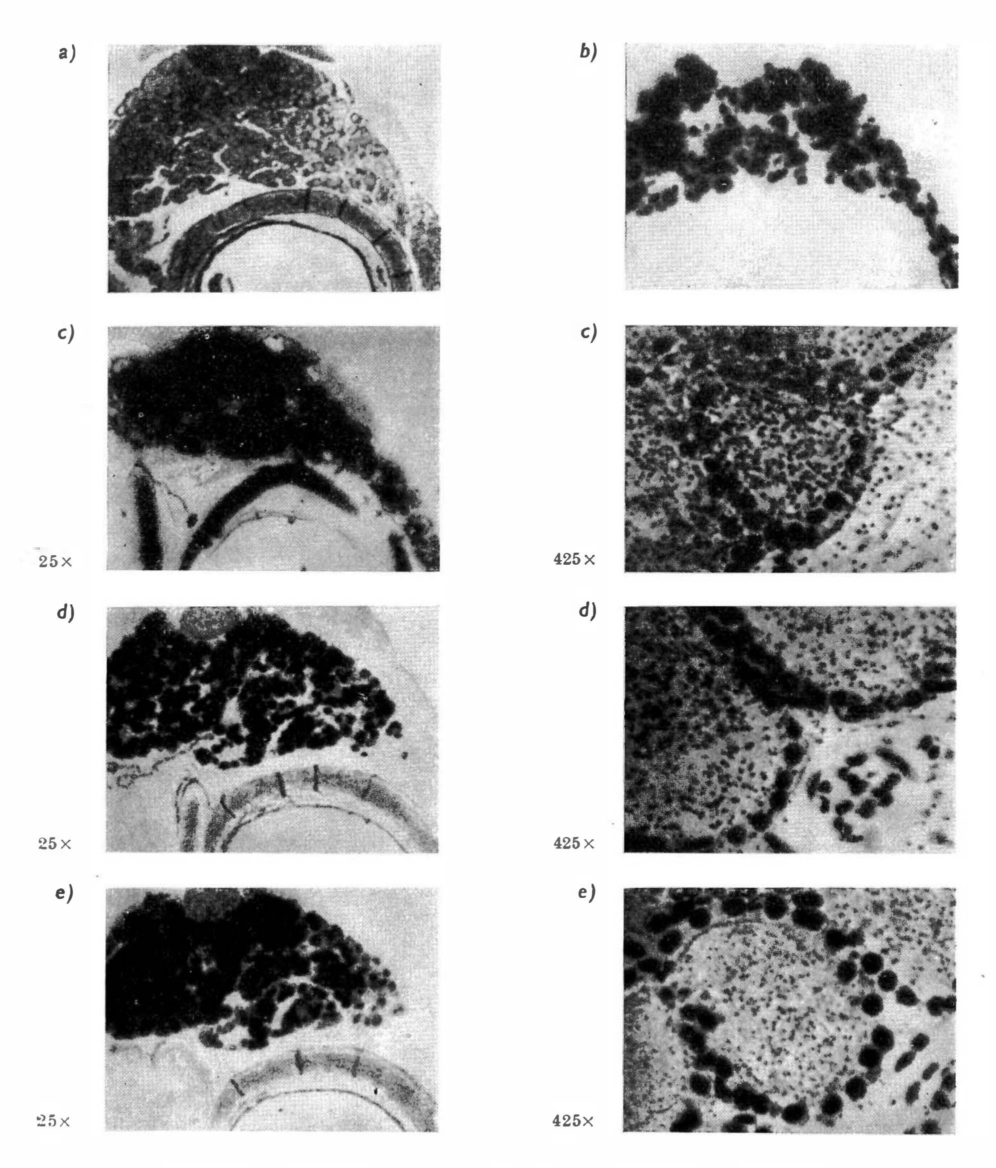


Abb. 67. Vergleich verschiedener Methoden zur Herstellung von Autoradiogrammen (nach J. GROSS und Mitarb. aus K. SCHMEISER)

a) Histologischer Schnitt; b) Autoradiographie; Kontaktmethode;
c) Autoradiographie; Verfeinerte Kontaktmethode; d) Autoradiographie; Coated-Methode;
e) Autoradiographie; Stripping-Film-Methode

zu ermitteln. W. W. Wainwright, E. C. Anderson, P. C. Hammer und A. C. Lehman [W 54-1] haben für die gebräuchlichsten Strahler ein Nomogramm entworfen, das in Abb. 66 wiedergegeben ist (zwischen S. 272/273). Man kann ihm in Abhängigkeit von der Halbwertszeit des verwendeten Nuklids und der Intensität der Strahlung, die von dem Gewebeschnitt ausgeht, die ungefähr in Frage kommende Belichtungszeit entnehmen. Das Nomogramm erleichtert zwar das Vorgehen zur Festlegung der Belichtungszeit, macht aber weitere empirische Vorversuche nicht unnötig. Bei Expositionszeiten, die in der Größenordnung von 10 bis 12 Wochen liegen, wird gewöhnlich der allgemeine Grundschleier so stark, daß hierdurch Einzelheiten im Autoradiogramm nicht mehr erkannt werden können.

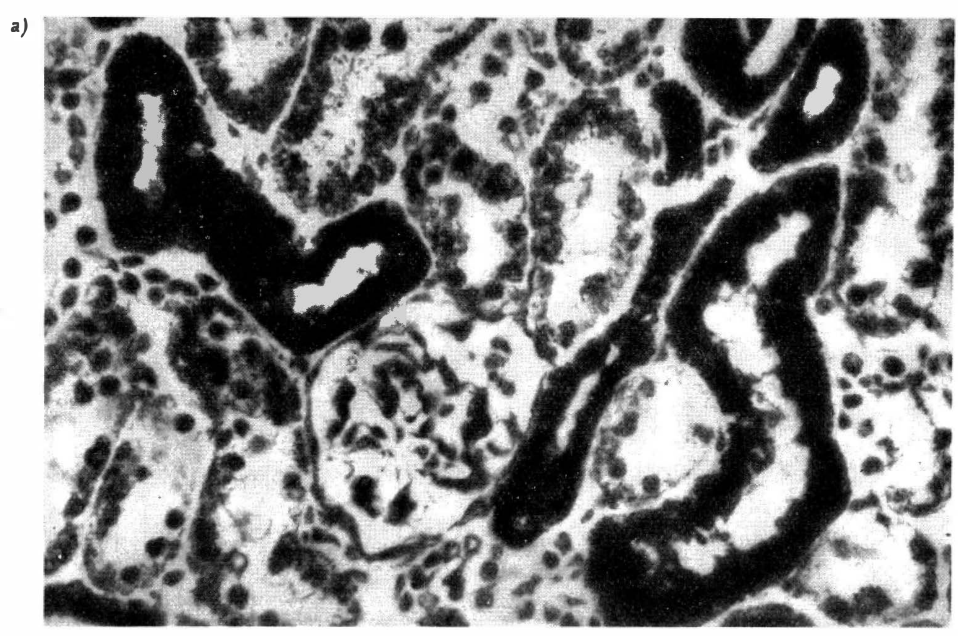
Die *einfache Kontaktmethode* zur Herstellung von Autoradiogrammen, bei der ein dickes Präparat evtl. unter Zwischenschaltung einer dünnen Cellophanfolie einfach auf eine Photoplatte gelegt wird, genügt nur geringeren Ansprüchen, selbst wenn durch leichten Druck für eine Verbesserung des Kontaktes zwischen Präparat und Emulsion gesorgt wird. Nach der Exposition werden bei dieser Technik Gewebeprobe und Emulsion getrennt weiterbehandelt. Die Zuordnung des histologischen und radiographischen Bildes geschieht durch Vergleich entweder unter dem Mikroskop oder besser unter Benutzung von entsprechend vergrößerten photographischen Aufnahmen.

Der Kontakt zwischen Präparat und Emulsion kann bei dünnen Gewebeschnitten verbessert werden, indem der in Wasser schwimmende dünne Schnitt direkt auf die eingetauchte Photoplatte aufgeschwemmt wird. Diese *verfeinerte Kontaktmethode* nach T. C. Evans [E 47-1] sowie K. M. Endicott und H. Yagoda [E 47-2] liefert, wie auch aus der Abb. 67 zu erkennen ist, wesentlich bessere Resultate. Nach der Exposition können Präparat und Photoplatte entweder wieder voneinander getrennt werden, oder sie können auch während der photographischen Nachbehandlung zusammenbleiben. Beides hat Vor-, aber auch Nachteile.

Bei der sog. *Coated-Methode* nach L. F. Bélanger und C. P. Leblond [B 46-1] wird etwas geschmolzene Emulsion auf dem Objektträger mit dem Gewebeschnitt mit einem feinen Pinsel verstrichen (etwa 1 bis 2 Tropfen je cm^2), wodurch für bestmöglichen Kontakt Sorge getragen wird. Bei allen nachfolgenden photographischen und histologischen Manipulationen bleiben Emulsion und Präparat zusammen und werden auch gemeinsam betrachtet und ausgewertet. Die histologische Färbung kann u. U. durch Phasenkontrastmikroskopie ersetzt werden, wodurch einige Nachteile des Verfahrens vermieden werden.

Noch bessere Resultate werden mit der sogenannten *Stripping-Film-Methode* nach S. R. Pelc erhalten, die sich zudem durch die besondere Einfachheit ihrer Anwendung auszeichnet. Die bei diesem Verfahren benutzten Photoplatten tragen auf einer etwa 10 μm dicken Gelatine-Trägerschicht eine gewöhnlich 5 μm dicke Emulsionsschicht. Zusammen mit der Trägerschicht läßt sie sich sowohl in trockenem als auch in nassem Zustand sehr leicht von der Glasunterlage ablösen. Stücke solcher abgelösten Emulsion werden auf eine Wasseroberfläche gelegt, und der fertige Gewebeschnitt wird dann von unten her vorsichtig an diese Stücke herangebracht. Beides wird zusammen aus dem Wasser herausgehoben und getrocknet. Bei der

a)



b)

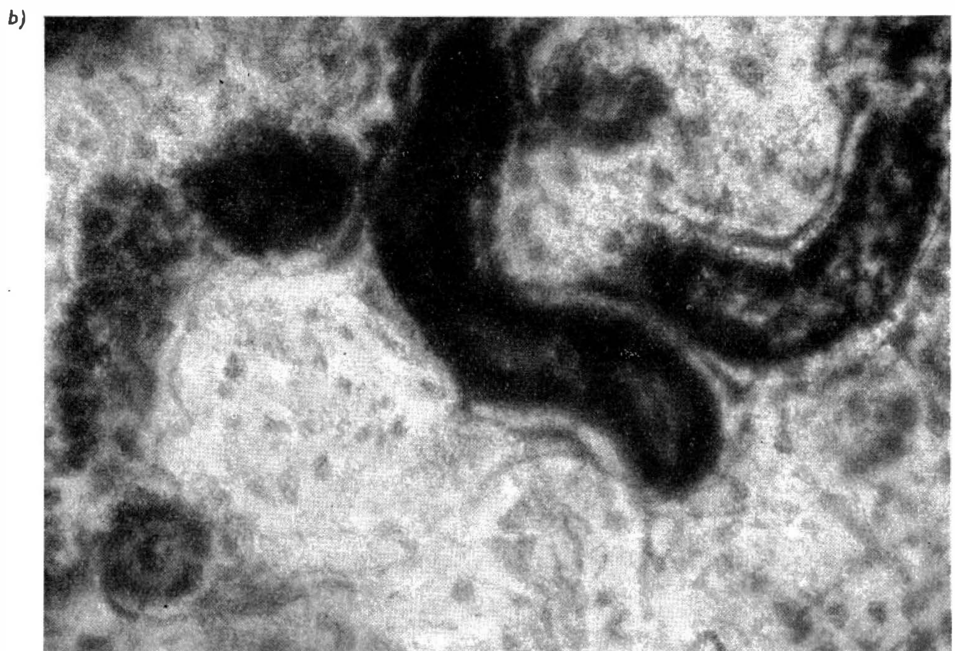


Abb. 68. Autoradiogramme von Nierengewebe nach der Imprägnierungs-Methode von SIESS-SEYBOLD (a) und dem Stripping-Film-Verfahren (b) (nach M. SIESS und G. SEYBOLD [S 56-1])

nachfolgenden photographischen und histologischen Bearbeitung bleiben Präparat und Emulsion zusammen.

Die Leistungsfähigkeit der bisher genannten Verfahren kann man am besten an Hand von untereinander vergleichbaren Abbildungen beurteilen. Die Abb. 67 zeigt Schnitte von Schilddrüsengewebe z. T. bei zwei verschiedenen Vergrößerungen, deren Vergleich eine solche Beurteilung ermöglicht.

Noch bessere Resultate erhalten M. SIESS und G. SEYBOLD [S 56-1] dadurch, daß sie den Gewebeschnitt selbst mit strahlenempfindlichen und entwickelbaren Silbersalzen imprägnieren. Hierdurch wird erreicht, daß die Bildebene für die Schwärzungskörner und die Strukturelemente die gleiche ist. Die Schwierigkeiten bei dieser Methode liegen in der Erreichung einer gleichmäßigen Dichteverteilung der Silberkörner und in der Vermeidung von chemischen Einflüssen zwischen Silbersalz und Gewebe. Abb. 68 zeigt als Beispiel für dieses Verfahren Nierengewebsschnitte, die nach zwei verschiedenen autoradiographischen Methoden erhalten worden sind.

Die Autoradiographie sieht selbst in ihren komplizierteren Modifikationen ziemlich einfach aus, und man ist geneigt anzunehmen, daß man mit ihr auf Anhieb gute und eindeutige Resultate erreichen kann. Bei etwas experimenteller Erfahrung im Umgang mit ihr erkennt man jedoch bald, daß eine ganze Reihe von Täuschungsmöglichkeiten durch Artefakte bestehen, die bei der Präparation und Durchführung der anderen Manipulationen erzeugt werden können. Ein näheres Eingehen hierauf würde indes zu weit führen, weshalb ein Hinweis auf die weiterführende Literatur genügen soll.

Die autoradiographische Methode hat außerordentlich vielseitige Anwendungsmöglichkeiten. Nicht nur für Stoffwechseluntersuchungen der verschiedensten Organe und Gewebe ist sie herangezogen worden, sondern auch für Verteilungs- und Anreicherungsstudien der verschiedensten Art bei Tier und Pflanze.

XVIII. Radioaktive Nuklide in der Therapie

Die Fortschritte in der Strahlentherapie, die durch die medizinische Anwendung der künstlichen Radioaktivität bedingt sind, beruhen in erster Linie auf der Möglichkeit, unter einer Vielzahl von Nukliden, die sich sämtlich voneinander im Charakter der von ihnen emittierten Strahlung unterscheiden, eine geeignete Auswahl zu treffen. Dies hat zur Durchbildung von besonderen Bestrahlungsmethoden geführt, die z. T. für die Therapie mit radioaktiven Nukliden spezifisch sind. Die benutzten therapeutischen Strahlenquellen sind im allgemeinen wesentlich handlicher als diejenigen in der Röntgen- und Radiumtherapie. Auch die wirtschaftliche Seite der Therapie mit radioaktiven Nukliden gestaltet sich bedeutend günstiger.

Zur Zeit werden in der Therapie mit radioaktiven Nukliden noch ausschließlich α-, β- und γ-Strahlen benutzt, so daß in der Strahlenart gegenüber der Radiumtherapie kein prinzipieller Unterschied besteht. Die Besonderheiten, die die Anwendung

der künstlich radioaktiven Nuklide mit sich bringt, beruhen auf anderen Umständen. Es handelt sich vorwiegend um β-Strahler, die sich in einem oder nur ganz wenigen Zerfallsprozessen in stabile Nuklide umwandeln. Bei natürlichen radioaktiven Präparaten handelt es sich im Gegensatz dazu stets um eine ganze Zerfallsreihe, in der – und das ist sehr wichtig – auch gasförmige Substanzen vertreten sind. Aus diesem Grunde müssen therapeutische Radiumpräparate stets gasdicht verschlossen sein. Dies ist bei den künstlich radioaktiven Stoffen nicht erforderlich. Sie können daher nicht nur in festem Aggregatzustand, sondern auch in Lösung angewendet werden. Es können mit ihnen auch plastisch verformbare Stoffe, Pasten usw. hergestellt werden. Diese Möglichkeit hat die Ausgestaltung spezieller therapeutischer Verfahren entscheidend beeinflußt.

Man hat auch daran gedacht, mit Hilfe der radioaktiven Nuklide unter Ausnutzung der großen biologischen Wirksamkeit der Neutronen eine Neutronentherapie aufzubauen. Die in diese Richtung hinzielenden Versuche führten jedoch vorläufig zu keinen guten Ergebnissen, weshalb schnelle Neutronen aus der therapeutischen Forschungsplanung vollkommen wieder verschwunden sind. Dagegen bemüht man sich noch, thermische Neutronen therapeutisch nutzbar zu machen, und die Aussichten hierfür scheinen gar nicht ungünstig zu sein. Allerdings müssen als Voraussetzung noch gewisse biochemische Probleme gelöst werden.

Wie auch sonst in der Strahlentherapie ist das Hauptziel bei der therapeutischen Anwendung der künstlichen Radioaktivität, einzelne Krankheitsherde, Organe oder umschriebene Gewebeteile mit einer *geeigneten Strahlendosis* zu belegen. Nur in Ausnahmefällen will man – ähnlich wie bei einer Röntgen-Ganzbestrahlung – den gesamten Organismus der Bestrahlung aussetzen. Zu diesem Zwecke kann man dem Körper z.B. das Nuklid Na^{24} (in Lösung) zuführen, das sich schnell und gleichmäßig in allen Körperflüssigkeiten verteilt. Auch andere Nuklide sind für diesen Zweck schon benutzt worden. Prinzipiell muß jedoch stets die Möglichkeit einer selektiven Anreicherung berücksichtigt werden. Es sind deshalb Verteilungsstudien im tierischen Organismus für die verschiedensten Nuklide eine sehr wichtige und unerläßliche Vorbedingung. In den meisten Fällen soll jedoch eine therapeutische Behandlung mit möglichst streng lokalisierter Bestrahlung erfolgen. Zur Erreichung dieses Zieles sind durch die künstliche Radioaktivität neue Möglichkeiten erschlossen worden.

Man muß prinzipiell unterscheiden zwischen Verfahren, die – wie die klassische Strahlentherapie – mit *äußeren Strahlenquellen* arbeiten, und solchen, bei denen die Strahlenquellen durch *Inkorporation* der aktiven Substanz in das Innere des Organismus verlegt werden. Die letzteren kann man wieder in zwei Gruppen unterteilen. Es kann die aktive Substanz in löslicher Form dem Organismus einverleibt werden. Verschiedene Elemente besitzen mehr oder weniger ausgeprägt organophile Eigenschaften, d.h., der Körper reichert durch normale Stoffwechselvorgänge ein bestimmtes Element vorzugsweise in einem bestimmten Organ oder Gewebe an. Diese Anreicherungstendenz wird benutzt, um durch Verwendung eines radioaktiven Nuklids die Strahlenquelle in den erkrankten Bezirk zu verlegen, wodurch bei gleichzeitiger Schonung des gesunden Gewebes seine intensive Bestrahlung gewährleistet ist. Ein

Schulbeispiel für diese Art des Vorgehens ist die Behandlung von Schilddrüsenerkrankungen mit dem Nuklid J^{131}.

Wenn die aktive Substanz in unlöslicher Form, als Suspension oder kolloidale Lösung einverleibt oder in Körperhohlräume eingeführt wird, kann in bestimmten Fällen ebenfalls eine lokal begrenzte *Strahlenquelle im Körperinnern* erzeugt werden. Dies geschieht auf rein mechanischem Wege ohne Inanspruchnahme irgendwelcher Stoffwechselprozesse. Die benutzten Nuklide müssen genügend kurzlebig sein, denn eine Entfernung aus dem Organismus ist technisch nicht möglich. Zn^{63} oder Au^{198} werden, um wieder ein Beispiel zu nennen, in dieser Weise zur Bekämpfung von Tumoren in dem Bereiche der Bauchhöhle angewendet.

Ausgesprochen langlebige Nuklide, wie z.B. Co^{60}, Sb^{124}, Cs^{137}, Ta^{182}, eignen sich dieser Eigenschaft wegen nicht für interne Anwendung. Ihre Bedeutung beruht auf der Möglichkeit, sie gewissermaßen als Ersatz für das teuere Radium zu gebrauchen, was in den Fällen, in denen wirtschaftliche Fragen eine Rolle spielen, für ihre Verwendung ausschlaggebend ist. Mitunter wird die Ansicht geäußert, daß eines Tages künstlich radioaktive Nuklide auch in der Strahlentherapie völlig dominierend sein werden. Dieser Ansicht kann nicht beigepflichtet werden, denn das natürlich radioaktive *Radium* besitzt als praktisch völlig konstante Strahlenquelle so große Vorteile, daß es wohl kaum jemals durch ein anderes Nuklid aus der Strahlenmedizin verdrängt werden wird.

XIX. Radioaktive Nuklide in der theoretischen und angewandten Biologie

Die Indikatormethode und die Autoradiographie sind die beiden Verfahren, auf die sich vor allem die Anwendung der radioaktiven Nuklide in der theoretischen und angewandten Biologie gründet. Die beiden Verfahren selbst wurden in den vorhergehenden Paragraphen in ihren Grundzügen und Hauptprinzipien ausführlich besprochen. Wir wollen uns hier auf den Versuch beschränken, an Hand von einigen wenigen Beispielen einen ungefähren Eindruck von der Bedeutung der künstlichen Radioaktivität für die Biologie zu vermitteln.

Eines der grundlegendsten und wichtigsten Probleme, das mit stabilen und radioaktiven Isotopen angegangen worden ist, ist die *Photosynthese.* Alles höhere Leben auf der Erde beruht direkt oder indirekt auf dem Vermögen der Pflanzen, aus einfachsten anorganischen Stoffen mit Hilfe der Lichtenergie komplizierte organische Substanzen, wie z.B. Stärke, Zucker, Zellulose, Eiweißkörper usw., aufzubauen. Über die näheren Vorgänge wissen wir noch nicht sehr gut Bescheid; aber gerade dies wäre von allergrößter Wichtigkeit, denn angesichts der immer größer werdenden Zahl der Menschen auf der Erde könnte die Möglichkeit eines Tages ausschlaggebend werden, die natürlich ablaufende Photosynthese im Laboratorium bzw. im chemischen Großbetrieb imitieren zu können. Seit etwa 15 Jahren wird das

Problem der Photosynthese mit Hilfe der Isotopentechnik intensiv bearbeitet, besonders intensiv im Pflanzenphysiologischen Institut der Akademie der Wissenschaften der UdSSR und von einem Kreis amerikanischer Forscher um M. CALVIN. Man hat dabei gefunden, daß nicht nur Umweltsfaktoren, sondern auch Art und Alter der Pflanze den Gang der Photosynthese entscheidend beeinflussen. Versuche mit Deuterium ergaben, daß der freiwerdende Sauerstoff nicht aus dem aufgenommenen CO_2, sondern aus aufgenommenem H_2O stammt. Die Isotopenzusammensetzung des Blattzuckers dagegen entspricht derjenigen des aufgenommenen CO_2. Mit markiertem CO_2 und extrem kurzer Belichtung fand man, daß als „primäres Produkt" der Photosynthese nicht nur Kohlehydrate, sondern auch andere Substanzen sehr schnell entstehen. Als erstes Produkt, das schon bei einer Belichtungsdauer von 0,5 sec in noch nachweisbarer Menge entsteht, wurde Phosphoglyzerinsäure festgestellt. Je nach den genannten Faktoren sind dabei von Pflanze zu Pflanze Unterschiede vorhanden, die wahrscheinlich auf einen verschiedenen Bau der Chloroplasten und verschiedene, zeitlich nicht konstante und milieuabhängige Enzyme in ihnen zurückgeführt werden müssen.

Das *Kohlehydrat-Protein-Verhältnis*, das sich beim Ablauf der Photosynthese ergibt, ist – wie insbesondere Untersuchungen sowjetischer Forscher gezeigt haben – auch abhängig von der spektralen Zusammensetzung des Lichtes. Verlagert sich der Schwerpunkt der Spektralverteilungskurve ins Langwellige, so bedeutet dies eine Zunahme der Bildung von Kohlehydraten auf Kosten derjenigen von Proteinen. Auch in Abwesenheit von Licht können Pflanzen CO_2, allerdings in wesentlich geringerem Ausmaße als bei Belichtung, aufnehmen. Auf Grund dieses und anderer Befunde stellte M. CALVIN die Arbeitshypothese auf, daß der Reaktionsmechanismus der Photosynthese ein Kreisprozeß sei. Der Fünfkohlenstoffzucker Ribulose nimmt CO_2 auf, durchläuft eine Reihe von umkehrbaren stofflichen Transformationen, spaltet dabei gebildete Produkte ab und kehrt als Ribulose wieder in den Kreisprozeß zurück. Allerdings nimmt diese Hypothese nicht Bezug auf die Rolle des Lichtes, und der eigentliche photochemische Teil, die Frage, wie und an welcher Stelle die absorbierten Lichtquanten angreifen, bleibt nach wie vor das Hauptproblem der Photosynthese.

Ein Beispiel für die Anwendung der Nuklide in der *Epidemiologie* betrifft das Studium der Verbreitung von Krankheiten durch Insekten. Um die Malaria wirksam bekämpfen zu können, ist es sehr wichtig, möglichst viele Kenntnisse über die Lebensgewohnheiten der Anophelesmücken zu besitzen, die diese Krankheit von Ort zu Ort weitertragen. Man hat zu diesem Zwecke Sr^{90} oder P^{32} den Tümpeln zugesetzt, in denen sich die Larven aufhalten, und so die sich daraus entwickelnden Insekten markiert. Es gelingt nun leicht, so gezeichnete Insekten zu identifizieren, und man hat dadurch eine Möglichkeit, alle interessierenden Umstände aus ihrem Leben zusammenzutragen, wodurch die Grundlagen zur Bekämpfung der Krankheitsüberträger in wesentlichen Punkten vervollständigt werden können.

Aus der Hygiene stammt das nächste Beispiel, das hier angeführt werden soll. Häusliche und gewerbliche *Abwässer* dürfen keinesfalls in die Trinkwasserversorgungsanlagen für die Bevölkerung gelangen. Dies kann durch Zusatz geeigneter

Nuklide zum Abwasser leicht geprüft werden. Die Wirkung von Kläranlagen für mechanische und biologische Reinigung der Abwässer ist mit Hilfe des Nuklids Br^{82} verschiedentlich untersucht worden. Vorbedingung für eine gute Reinigung ist eine möglichst lange Aufenthaltszeit der Abwässer in den Klärbecken, da die im Abwasser enthaltenen Sinkstoffe eine Mindestzeit zum Absetzen benötigen. Man hat im Zulauf zu den Becken Br^{82} zugefügt und aus Aktivitätsmessungen nicht nur die mittlere Aufenthaltszeit des Wassers im Becken ermittelt, sondern auch die Strömungsverhältnisse und den Einfluß besonderer Maßnahmen näher studiert.

Ein für die Landwirtschaft sehr wichtiges Problem ist die Frage, wann und auf welche Art am zweckmäßigsten die *Düngung* erfolgt. Um solche und ähnliche Fragen zu untersuchen, hat man verschiedene Düngemittel markiert und konnte durch spätere Aktivitätsmessungen an Pflanzen und Pflanzenteilen sehr wichtige Aufschlüsse gewinnen. K. KAINDL [K 56-1] hat über die bisher erzielten Ergebnisse mit zahlreichen Angaben der Originalliteratur zusammenfassend berichtet. Bei phosphorhaltigen Düngemitteln wurde selbstverständlich P^{32} zur Markierung benutzt. Für Stickstoff fehlt ein aktives Isotop und das stabile N^{15} ist aus Gründen technischer und wirtschaftlicher Art nicht für derartige Untersuchungen geeignet. Auch kaliumhaltige Düngemittel sind bisher aus dem gleichen Grunde noch kaum untersucht worden. Da sich jedoch Rb bei der Aufnahme durch die Pflanze und bei der Verteilung in ihr genauso wie K verhält, könnte bei künftigen Untersuchungen Rb^{86} als Indikator den K-haltigen Düngemitteln zugefügt werden. – Auch Ca^{45} und S^{35} wurden als Leitisotope bei Düngungsversuchen mit kalzium- bzw. schwefelhaltigen Düngemitteln benutzt. – Direkt mit Düngungsversuchen hängen Untersuchungen über die Bedeutung von sog. Spurenelementen zusammen, die ebenfalls für die Pflanzenernährung eine große Bedeutung besitzen.

Auch in der *Schädlingsbekämpfung* mit chemischen Mitteln konnten mit Hilfe der Indikatormethode neue Aufschlüsse und Fortschritte erzielt werden. Man markierte Unkrautvernichtungsmittel (Herbizide), Bekämpfungsmittel gegen Insekten (Insektizide) und gegen niedere Pilze (Fungizide) mit entsprechenden Isotopen und konnte auf diese Art und Weise die Aufnahme und den Wirkungsmechanismus der betreffenden Substanzen näher untersuchen. So erhielt man auch praktisch sehr wichtige Hinweise über den optimalen Zeitpunkt und die beste Methode des Einsatzes dieser Mittel. K. KAINDL [K 56-1] hat auch darüber zusammenfassend berichtet.

Man könnte die Reihe der Anwendungsbeispiele der Indikatormethode und Autoradiographie in der Biologie noch beinahe beliebig fortsetzen. Wir wollen auf eine weitere Aufzählung jedoch verzichten und stattdessen uns noch kurz der Benutzung radioaktiver Nuklide als energiereiche Strahlenquelle zuwenden.

Die 1927 von H. J. MULLER entdeckte Tatsache, daß durch eine Bestrahlung mit ionisierender Strahlung die spontane Mutationsrate von Tier und Pflanze erhöht wird, legte schon frühzeitig den Gedanken nahe, dies in der experimentellen *Züchtungsforschung* auszunützen. Aus der Literatur sind die Bilder von Bestrahlungsanlagen bekannt, die aus einem großen, kreisförmigen Versuchsbeet von 50 oder 100 m Durchmesser bestehen, das sektorförmig mit verschiedenen höheren Pflanzen

besetzt ist. In seinem Zentrum befindet sich die Strahlenquelle, gewöhnlich ein sehr starkes Co^{60}-Präparat, das zur zeitlichen Begrenzung der Bestrahlung mit Hilfe eines Seilzuges aus sicherer Entfernung tief in die Erde versenkt werden kann. — Zwar hat die von H. J. MULLER begründete Strahlengenetik gezeigt, daß eine strahleninduzierte Mutation in der Regel und fast ausnahmslos eine Verschlechterung des Erbgutes gegenüber dem in der langzeitigen Evolution der Lebewesen herausgebildeten Normalzustand bedeutet, aber unter sehr vielen Mutanten können auch einmal solche gefunden werden, die besonderen Anforderungen genügen.

Ein wichtiges Anwendungsgebiet der künstlichen Radioaktivität ist auch die *Bekämpfung von parasitären Krankheiten*, von solchen Erkrankungen, die durch in den Lebensmitteln enthaltene Parasiten verursacht werden. Es gibt eine ganze Reihe derartiger Krankheiten, die durch den Genuß roher oder ungenügend gekochter Nahrungsmittel entstehen können; hier soll nur die Trichinose erwähnt werden. Ungefähr 18% des für die menschliche Ernährung anfallenden Schweinefleisches enthalten eingekapselte Larven von Trichinella spiralis, dem Erreger der Trichinose. Durch Verdauungsvorgänge werden die Kapselwände aufgelöst und die Larven entwickeln sich im menschlichen Dünndarm in 2 bis 3 Tagen zu geschlechtsreifen Würmern, die nach Kopulation bereits vom 6. Tage an unzählige Larven der zweiten Generation produzieren. Diese durchbohren die Darmwand, gelangen in den Blutkreislauf und dringen in die Fasern der verschiedenen Muskeln ein, wo sie sich im Verlauf von 1 bis $1\frac{1}{2}$ Jahren einkapseln. Mit diesen Vorgängen ist eine typhusartige Erkrankung verbunden, die tödlich enden kann.

S. GOULD u.a. haben nun gezeigt, daß ionisierende Strahlen, insbesondere die Strahlung von Co^{60} und Cs^{137}, den Zyklus der Trichinose durchbrechen und die Entstehung der Erkrankung verhindern. Wird trichinenhaltiges Fleisch mit einer Dosis von etwa 10^6 rad bestrahlt (s. a. Abschnitt I), dann werden zwar die Trichinenlarven mit Sicherheit abgetötet, das Fleisch jedoch wird gleichzeitig geschmacklich ungünstig verändert. Bei Dosen von 12 bis $15 \cdot 10^3$ rad wird die Entwicklung der durch den Verdauungsprozeß freigesetzten Larven gehemmt, und bei noch etwas geringeren Dosen werden ausgewachsene weibliche Trichinen sterilisiert. Das bestrahlte Fleisch wird durch solche Dosen geschmacklich nicht beeinflußt. Auf Grund dieser Ergebnisse steht fest, daß durch eine Dosis von $2,5 \cdot 10^4$ rad der Strahlung von Co^{60} die Trichinose mit Sicherheit verhindert und ausgemerzt werden kann.

Ebenso wie die Trichinose können auch andere parasitäre Krankheiten durch Bestrahlung der in Frage kommenden Lebensmittel (Fleisch, Fisch, Krabben, Krebs, Gemüse usw.) mit geeigneten Strahlendosen verhindert werden. Die Anwendung künstlich radioaktiver Stoffe bietet dabei in wirtschaftlicher Beziehung den Vorteil, daß durch die Bestrahlung die fraglichen Lebensmittel kaum verteuert werden.

Ähnlich wie gegen Parasiten kann man radioaktive Nuklide auch gegen Bakterien einsetzen. Dies wird bei der Konservierung von Lebensmitteln, wertvollen Pharmaka, Verbandsmaterial usw. getan. Bei der Lebensmittelkonservierung begnügt man sich aus verschiedenen Gründen (unter denen auch die geschmackliche Beeinflussung zu finden ist) mit einer Erhöhung der Lagerfähigkeit in Kühlräumen.

Auch zur Verhinderung des Insektenbefalls von Getreide, Mehl und Futtermitteln ist die künstliche Radioaktivität herangezogen worden. Es sind leistungsfähige Bestrahlungsanlagen entworfen worden, die eine Kapazität von über 20 t je Stunde besitzen, wobei eine Bestrahlungsdosis von $25 \cdot 10^3$ rad gewährleistet ist. Solche Dosen genügen zur Abtötung von Kornkäfern, Reismehlkäfern und anderen Schädlingen vollkommen.

LITERATUR

[B 46-1] Bélanger, L. F., und C. P. Leblond, Endocrinol. **39**, 8 (1946)
[C 50-1] Crumley, H. A., und S. L. Meyer, J. Tenn. Acad. Sci. **25**, 171 (1950)
[E 47-1] Evans, T. C., Radiology **49**, 206 (1947)
[E 47-2] Endicott, K. M., und H. Yagoda, Proc. Soc. Exper. Biol. a. Med. **64**, 170 (1947)
[H 13-1] Hevesy, G. v., und F. Paneth, Z. anorg. Chem. **82**, 323 (1913)
[H 34-1] Hevesy, G. v., und E. Hofer, Nature **134**, 879 (1934)
[H 40-1] Hevesy, G. v., und C. F. Jacobsen, Acta physiol. scand. **1**, 11 (1940)
[K 56-1] Kaindl, K., Atompraxis **2**, 8 (1956)
[L 24-1] Lacassagne, A., und J. S. Lattès, C. R. **178**, 488 (1924)
[R 35-1] Reitz, O., und K. F. Bonhoeffer, Zs. physikal. Chem. **172**, 369 (1935); **174**, 424 (1935)
[R 41-1] Ruben, S., M. Randall, M. D. Kamen und J. L. Hyde, J. Am. Chem. Soc. **63**, 877 (1941)
[S 35-1] Schoenheimer, R., und D. Rittenberg, J. Biol. Chem. **111**, 175 (1935); **113**, 505 (1936); **114**, 381 (1936); **120**, 155 (1937)
[S 50-1] Schloerb, P. R., B. J. Friis-Hansen, J. S. Edelman, A. K. Solomon und F. D. Moorf, J. clin. Invest. **29**, 1296 (1950)
[S 56-1] Siess, M., und G. Seybold, Photogr. u. Wiss. **5**, 7 (1956)
[W 54-1] Wainwright, W. W., E. C. Anderson, P. C. Hammer und A. C. Lehman, Nucleonics **12**, 19 (1954)

WEITERFÜHRENDE LITERATUR

Appleton, G. J., and P. N. Krishnamoorthy, Safe Handling of Radioisotopes, Health Physics Addendum, Wien 1960
Ardenne, M. v., Tabellarische Darstellung zur Anwendung von Radioisotopen als Strahlungsquelle und als Indikatoren, Berlin 1957
Bacq, Z. M., und P. Alexander, Grundlagen der Strahlenbiologie, Stuttgart 1958
Becker, J., und K. E. Scheer, Die radioaktiven Isotope in der Geburtshilfe und Gynäkologie, Basel 1956
Beierwaltes, W. H., Clinical use of radioisotopes, London 1957
Broda, E., und Th. Schönfeld, Die technischen Anwendungen der Radioaktivität, Berlin 1956
Ellinger, F., Medical Radiation Biology, Oxford 1957
Fellinger, K., und H. Vetter, Radioaktive Isotop ein Klinik und Forschung, München 1956
Fields, Th., and L. Seed, Clinical use of Radioisotopes, Chicago 1957

FRIEDRICH, W., und H. SCHREIBER, Probleme und Ergebnisse aus Biophysik und Strahlenbiologie, Leipzig 1956
FRITZ-NIGGLI, H., Einführung in die Strahlenbiologie, Stuttgart 1960
HAHN, P. H., Therapeutic use of artificial radioisotopes, New York 1956
HEVESY, G. v., Radioactive Indicators, London 1948
HILL, R., und C. P. WHITTINGHAM, Photosynthesis, London 1955
HILLER, J., und A. JACOB, Die Radio-Isotope, München 1952
HOLLAENDER, A., Radiation Biology, New York 1955
HOPPE-SEYLER-THIERFELDER, Handb. d. physiolog. u. patholog.-chemischen Analyse, Bd. II, Berlin 1955
KAMEN, M. D., Radioaktive tracers in biology, 2. Aufl., New York 1951
LINSER, H., und K. KAINDL, Isotope in der Landwirtschaft, Hamburg 1960
LUDES, H., und G. LEHNERT, Radio-Isotope in der Herzdiagnostik, Jena 1958
MULLIGAN, F., Isotopic Tracers, London 1960
SCHMEISER, K., Radioaktive Isotope, ihre Herstellung und Anwendung, Berlin 1957
SCHREIBER, H., Biophysikalische Strahlenkunde, I. Röntgenstrahlen und Radioaktivität, Berlin 1957
SCHWIEGK, H., und F. TURBA, Künstliche radioaktive Isotope in Physiologie, Diagnostik und Therapie, 2. Aufl., Berlin 1961
Зелинский, О., Методы применения радиоактивного углерода для исследования фотосинтеза, Москва 1953.
VEALL, N., and H. VETTER, Radioisotope Techniques in Clinical Research and Diagnosis, London 1959
WACHSMANN, F., Die radioaktiven Isotope, München 1954

I. DOSIMETRIE UND STRAHLENSCHUTZ

XX. Dosimetrie

Die Strahlentherapie war die Ursache dafür, daß frühzeitig versucht wurde, ein *Dosismaß* zu finden, welches weitgehend dem biologischen Effekt angepaßt sein sollte. Neben chemischen Methoden benutzte man schon seit 1910 in Frankreich die *Ionisierung der Luft* durch Röntgen- und γ-Strahlung.

In den 20er Jahren wurde dann ein internationales Dosismaß für die Röntgenstrahlung verlangt, vor allem, um unter reproduzierbaren Bedingungen arbeiten und die einzelnen Ergebnisse vergleichen zu können. Man ging dabei so vor, daß zunächst *Standardbedingungen* zur *Absolutmessung* ausgearbeitet wurden, d. h., man konzentrierte sich vornehmlich auf die Definition der Einheit und deren Messung, während auf den Dosisbegriff selbst nicht eingegangen wurde. Dieser Weg wurde von BEHNKEN, HOLTHUSEN, JAEGER, KÜSTNER, FRIEDRICH, HAUSSER und RAJEWSKY bewußt gewählt, weil die Strahlendosis nicht einer Ionenmenge oder ähnlichem gleichgesetzt werden sollte. Vielmehr wollte man zum Ausdruck bringen, daß die fragliche physikalische Größe nur als *Äquivalent für die biologische Dosis* gelten soll. Es wurde von dem Standpunkt ausgegangen, daß die Ursache für den biologischen Effekt unbekannt ist und die Strahlendosis eventuell nicht mit einer physikalischen oder chemischen Größe gleichgesetzt werden kann. Die darauf beruhende Definition der *Dosiseinheit* 1 *Röntgen* (r) wurde auf dem Internationalen Radiologenkongreß in Stockholm 1928 eingeführt und lautet:

„1 Röntgen ist eine solche Menge einer Röntgen- oder Gammastrahlung, daß die damit verbundene Korpuskularstrahlung (damit ist die Auslösung von Elektronen durch Photo-, Compton- bzw. Paarbildungseffekt gemeint) je 0,001293 g Luft Ionen in Luft erzeugt, die eine elektrostatische Einheit der Elektrizitätsmenge beiderlei Vorzeichens tragen.“ Damit war der Grundstein für eine zuverlässige Dosimetrie gelegt.

Für die weitere Entwicklung ist wesentlich, daß damals (worauf JAEGER wiederholt hingewiesen hat) die Physiker an der physikalischen Dosimetrie energiereicher Strahlen uninteressiert waren. Das drückt sich rein äußerlich darin aus, daß das Röntgen als medizinische Einheit betrachtet und in Lehrbüchern der Physik nicht erwähnt wurde.

Mit der stürmischen Entwicklung der Kerntechnik und damit der Anwendung radioaktiver Strahler hat sich hier eine grundsätzliche Wandlung vollzogen, weil heute das Problem des *Strahlenschutzes* nicht mehr das Anliegen einer kleinen Gruppe

von Personen ist, sondern mehr oder weniger die gesamte Menschheit betrifft. Obgleich die alte Definition des Röntgen in der Vergangenheit für die Entwicklung der Meßtechnik eine international anerkannte Basis darstellte, wurde es notwendig, die Definition des Röntgen und gleichzeitig den zugrunde liegenden Dosisbegriff zu revidieren. Die bisherige Formulierung beschränkte die Anwendung auf Röntgen- und γ-Strahlen bis zu einer Quantenenergie von rund 3 MeV.

In der alten Definition des Röntgen war Elektronengleichgewicht im Meßvolumen als Voraussetzung enthalten. Elektronengleichgewicht besteht dann, wenn in einem vorgegebenen Volumen die von allen das Volumen durchdringenden Sekundärelektronen abgegebene Energie einschließlich der im Volumen gebildeten gleich der Energie ist, welche die im Volumen gebildeten Sekundärelektronen längs ihres gesamten Weges abgeben. Elektronengleichgewicht besteht z.B. im Meßvolumen einer sog. Faßkammer, wenn das Meßvolumen allseitig von einer Luftschicht umgeben ist, die größer ist als die maximale Reichweite der Sekundärelektronen und gleichzeitig diese Reichweite klein ist gegen $\frac{0{,}693}{\mu}$ (μ = Schwächungskoeffizient der Strahlung). Bei hochenergetischen Quantenstrahlen ist diese Bedingung oberhalb von 3 MeV nicht mehr erfüllt. Außerdem erlaubt es die alte Definition nicht, die Elektronen- oder β-Strahlen zu dosieren. Weiterhin erfordert eine weltweite Strahlenschutzgesetzgebung, daß der Dosiseinheit ein Dosisbegriff zugrunde gelegt wird, der auf der Ionisation der Luft als überall zugänglichem Meßagens beruht, aber auf physikalische Grundmaße zurückgeführt wird. Deshalb ist es nötig, daß die Dosiseinheit Röntgen dem internationalen physikalischen Maßsystem der Meterkonvention eingefügt wird.

Aus diesem Grunde wurde vom Fachnormenausschuß Radiologie im Deutschen Normenausschuß eine Vornorm DIN 6809 im April 1958 veröffentlicht, die Regeln für die Dosimetrie beinhaltet. Als wesentlicher Grundbegriff wird die *Ionendosis J* eingeführt die als Grenzwert des Quotienten aus der elektrischen Ladung ΔQ eines Vorzeichens der Ionenpaare, die in einem Luftvolumenelement von der Masse $\Delta m = \varrho_L \cdot \Delta v$ (Δv Volumen, ϱ_L Dichte der Luft) durch die Strahlung unmittelbar oder mittelbar erzeugt werden, und der Masse Δm definiert ist:

$$J = \frac{\Delta Q}{\Delta m} = \frac{1}{\varrho_L} \cdot \frac{dQ}{dv}.$$

Die bisher gültige Messung unter *Standardbedingungen* wird als *Standardionendosis* J_{st} definiert, wobei der Unterschied zur Ionendosis in dem geforderten *Elektronengleichgewicht* besteht. Die Einheit der Ionendosis ist das Röntgen (r):

$$1\,\mathrm{r} = 2{,}58 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{C/kg}$$

oder

$$1\,\mathrm{r} \mathrel{\widehat{=}} \frac{1}{1{,}293} \cdot \frac{\mathrm{esE}}{\mathrm{mg}}.$$

Durch die Bezeichnung Ionendosis soll ausgedrückt werden, daß die auf der ionisierenden Wirkung in Luft als Normalsubstanz beruhende Messung die Basis der Dosimetrie bildet. Dabei ist es gleich, ob die Ionisation mittelbar über Sekundärelektronen oder unmittelbar durch Korpuskularstrahlung ausgelöst wird. Die Stan-

dardionendosis als Sonderfall ist praktisch bis auf eine maximale Energie von 3 MeV beschränkt. Dadurch wird der Anschluß an die auf der bisherigen Definition des Röntgen beruhenden Messungen geschaffen. Im Bereich der konventionellen Röntgenstrahlung ändert sich somit nichts. Elektronengleichgewicht besteht zum Beispiel innerhalb des Meßvolumens einer Ionisationskammer, wenn dieses Volumen allseitig von einer Luftschicht umgeben ist, deren Dicke größer als die maximale Reichweite R_{el} der Sekundärelektronen und gleichzeitig $R_{el} \ll 1/\mu$ ist. Das Meßvolumen kann auch von anderem Material eingehüllt sein, wenn diese beiden Bedingungen und die Voraussetzungen erfüllt sind, daß der Massenabsorptionskoeffizient der Wellenstrahlung und das Massenbremsvermögen der Elektronen in diesem Material annähernd gleich denen in Luft sind.

Unter *Ionendosisleistung* j wird der Differentialquotient der Ionendosis nach der Zeit $j = \frac{dJ}{dt}$ und unter *Standardionendosisleistung* j_{st} die Ionendosisleistung einer entsprechenden Röntgen- oder γ-Strahlung bei Elektronengleichgewicht $j_{st} = \frac{dJ_{st}}{dt}$ verstanden. Die Einheit der Ionendosisleistung ist das Röntgen/Sekunde:

$$1\ \mathrm{r/sec} = 2{,}58 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{A/kg}.$$

Bei pulsierender Strahlung interessiert meistens die *mittlere Ionendosisleistung* über einen gewissen Zeitbereich. Der Zeitbereich soll so groß gewählt werden, daß der Mittelwert der Dosisleistung keine Energieabhängigkeit besitzt. Beziehen wir die Einheit der Ionendosis, das Röntgen, auf 1 g Luft, so erhalten wir

$$1\ \mathrm{r} \mathrel{\hat{=}} 2{,}58 \cdot 10^{-7}\ \mathrm{C/g\,Luft}.$$

Wegen $e \mathrel{\hat{=}} 1{,}6 \cdot 10^{-19}$ C gilt auch 1 r $\mathrel{\hat{=}} 1{,}61 \cdot 10^{12}$ Ionenpaare pro g Luft. Die mittlere Energie zur Bildung eines Ionenpaares in Luft wird für die Röntgen- und γ-Quanten größer als 20 keV mit 34 eV $= 5{,}44 \cdot 10^{-11}$ erg angegeben. Daraus folgert, daß bei einer Standardionendosis von 1 r pro g Luft etwa 88 erg Energie absorbiert werden. Da heute allgemein angenommen wird, daß für die biologische Reaktion die pro g Gewebe absorbierte Strahlenenergie weitgehend ausschlaggebend ist, wurde nach 1945 vielfach vorgeschlagen, diese *absorbierte Energie* als Dosis zu definieren. Da jedoch die absorbierte Strahlenenergie nur unter großem Aufwand gemessen werden kann und ein praktisches Meßverfahren bisher nicht zur Verfügung steht, wird als zweiter Dosisbegriff die *Energiedosis* K eingeführt. Unter Energiedosis K einer ionisierenden Strahlung wird der Grenzwert des Quotienten aus der Energie, ΔW, die einem Körperelement von der Masse $\Delta m = \varrho \cdot \Delta v$ durch die Strahlung unmittelbar oder mittelbar zugefügt wird, und der Masse Δm verstanden:

$$K = \frac{dW}{dm} = \frac{1}{\varrho} \cdot \frac{dW}{dv}.$$

Die *Einheit der Energiedosis* ist das *Rad* (rad):[1])

$$1\ \mathrm{rad} = 100\ \mathrm{erg/g} = 10^{-2}\ \mathrm{Ws/kg}.$$

[1]) In der Literatur findet man hin und wieder noch den Begriff rep-Einheit als Einheit der Energiedosis, wobei 1 rep = 83,8 erg/g oder = 88 erg/g ist.

Analog dazu wird die Energiedosisleistung mit $k = \frac{dK}{dt}$ und als *Einheit der Energiedosisleistung* das $\frac{\text{rad}}{\text{sec}}$,

$$\frac{1\,\text{rad}}{\text{sec}} = \frac{100\,\text{erg}}{\text{g} \cdot \text{sec}} = 10^{-2}\,\text{W/kg},$$

angegeben. Die Energiedosis stimmt inhaltlich mit der „absorbed dose" überein. Dieser im Englischen eingeführte Begriff wurde bewußt nicht übernommen, da eine Dosis bereits die Absorption der Strahlung in irgendeinem Stoff beinhaltet. Nach GLOCKER ist der Ausdruck absorbierte Dosis an sich schon ein Pleonasmus. Die Energiedosis gilt für sämtliche ionisierende Strahlung, ohne Rücksicht auf die Energiegröße und unabhängig davon, ob die Energie mittelbar oder unmittelbar angegeben wird. Sie kann aus der Ionendosis berechnet werden, wenn eine dünnwandige Ionisationskammer (*Bragg-Gray-Prinzip*) in das interessierende Gewebe oder in ein entsprechendes Phantom eingebracht wird. Das Bragg-Gray-Prinzip ist erfüllt, wenn das Luftvolumen klein gegen die Reichweite der Sekundärelektronen ist und der von der Kammerwand herrührende Ionisationsbeitrag vernachlässigt werden kann. Selbstverständlich kann die Kammerwandlung auch aus *gewebeäquivalentem Material* gefertigt werden.

Die Beziehung zwischen der Energiedosis K und der Ionendosis J lautet $K = g \cdot J$. Der Faktor g ist eine Funktion des fraglichen Materials und der Strahlenqualität. Er ist definitionsgemäß für Luft konstant und beträgt nach heutiger Kenntnis 0,88 rad/r. In anderen, speziell biologisch interessierenden Substanzen gelten die in Tabelle 31 angegebenen Werte, die dem Handbook 62 des National Bureau of Standards vom 10. April 1957, wie auch die Tabelle 32, entnommen ist. Im Bereich *mittelharter und harter Röntgenstrahlen* kann die Energiedosis K aus der gemessenen

Tabelle 31. Der Faktor $g = \frac{K}{J}$ *in* $\frac{\text{rad}}{\text{r}}$

Strahlenqualität		g für		
Röhrenspannung [kV]	Halbwertschicht [mm Cu]	Luft	Wasser	Weichteilgewebe
150	0,2	0,88	1,03	1,02
200	0,5	0,88	1,03	1,02
250	1,0	0,88	1,03	1,01
280	1,7	0,88	1,03	1,01
400	4,2	0,88	1,02	1,01
15 000 (15 MV)	–	0,88	0,98	0,96
radioaktiver Stoff	Quantenenergie [MeV]			
Cs^{137}	0,67	0,88	1,02	1,00
Co^{60}	1,25	0,88	1,01	1,00

Tabelle 32. Der Faktor $f = \frac{K}{J_{st}}$ *in* $\frac{\text{rad}}{\text{r}}$

Strahlenqualität		f für			
Röhrenspannung [kV]	Halbwertschicht [mm Cu]	Luft	Wasser	Weichteilgewebe	Knochen
100	0,25	0,88	0,91	0,91	3,1
150	0,20	0,88	0,92	0,94	2,7
200	0,5	0,88	0,94	0,95	2,1
250	1,0	0,88	0,95	0,95	1,8
280	1,7	0,88	0,96	0,96	1,4
400	4,2	0,88	0,97	0,97	1,1

Standardionendosis J_{st} (aus der Beziehung $K = f \cdot J_{st}$) ermittelt werden, wobei für den Faktor f in der Tabelle 32 die Werte zu entnehmen sind. Zur Ermittlung der Energiedosis von in Knochen eingebettetem Weichteilgewebe muß der Faktor f für Knochen benutzt werden.

Ein Röntgen entspricht also einer Energiedosis von 0,88 rad in Luft. Tritt dieselbe Strahlung mit einem Stoff beliebiger Zusammensetzung in Wechselwirkung, so verhält sich die dort absorbierte Energie zu der in Luft absorbierten wie die realen Massenabsorptionskoeffizienten:

$$E_x : E_{\text{Luft}} = \frac{\mu_x}{\varrho} : \frac{\mu_{\text{Luft}}}{\varrho}.$$

Der Massenabsorptionskoeffizient ist energieabhängig. Der allgemeine Ausdruck dafür lautet

$$\frac{\mu}{\varrho} = \frac{\tau}{\varrho} + \frac{\sigma_a}{\varrho} + \frac{\varkappa_a}{\varrho}.$$

τ, σ_a und $\varkappa_a$ sind die wahren Massenabsorptionskoeffizienten für den Photo-, Compton- und Paarbildungseffekt. Errechnet man daraus die Energiedosis für Wasser im Energiebereich von 0,2 bis 3,0 MeV, so ergibt sich 0,97 bis 0,98 rad/g, ein Wert, der auch für weiches Gewebe hinreichend genau ist. Daraus resultiert, daß im *konventionellen Röntgenbereich* kein unerlaubter Fehler begangen wird, wenn man die in r gemessene Ionendosis mit der im weichen Gewebe erzeugten Energiedosis in rad gleichsetzt, weil die Dosismessung nur mit einer Genauigkeit von ± 2 bis 3% möglich ist.

Bei γ-Strahlern wird allgemein die sog. *Dosiskonstante* I_γ angegeben. I_γ ist das Produkt aus der Standardionendosisleistung j_{st}, welche die Strahlung ohne Berücksichtigung der Schwächung in Luft in einem gegen die linearen Abmessungen des Strahlers großen Abstand b vom Strahler bewirkt, und dem Quadrat des Abstandes b, dividiert durch die Aktivität A des Strahlers,

$$I_\gamma = \frac{j_{st}\, b^2}{A},$$

wobei A in Curie einzusetzen ist. Die Einheit der Dosiskonstante ist das

$$\frac{\text{Röntgen}}{\text{Stunde}} \cdot \frac{\text{Quadratmeter}}{\text{Curie}} = \frac{\text{r}}{\text{h}} \cdot \frac{\text{m}^2}{\text{c}}.$$

Tabelle 33 gibt die Dosiskonstante von häufig gebrauchten γ-Strahlern an. Allgemein wird die Dosiskonstante für ungefilterte Strahlung angegeben. Allein beim Radium bezieht man sich auf ein Platinfilter von 0,5 mm.

Tabelle 33. Dosiskonstanten von γ-Strahlern (I_γ) in $\frac{\text{r}}{\text{h}} \frac{\text{m}^2}{\text{c}}$

Ra	Co^{60}	J^{131}	Cs^{137}	Ta^{182}	Ir^{192}	Au^{198}
$0{,}8_3$	$1{,}3_5$	$0{,}2_3$	$0{,}3_4$	$0{,}6_1$	$0{,}5_1$	$0{,}2_4$

Wird im Gegensatz zu unserer bisherigen Betrachtung die Strahlung nicht von einer Strahlenquelle außerhalb eingestrahlt, sondern die strahlende Substanz innerhalb eines Körpers oder des biologischen Objektes wirksam, so besteht im allgemeinen nur die Möglichkeit, die Energiedosis zu berechnen. Diese Fragestellung interessiert nicht nur bei der Anwendung künstlich radioaktiver Substanzen in der Medizin, sondern vor allem bei der Abschätzung der Auswirkung einer *unbeabsichtigten Inkorporation*. Unter der vereinfachenden Annahme, daß sich eine radioaktive Substanz im Körper gleichmäßig verteilt, und unter der Beschränkung auf reine β-Strahler können wir in erster Annäherung aussagen, daß praktisch die gesamte Energie innerhalb des Organismus absorbiert wird. Wenn 1 μc Substanz in 1 g Gewebe vorhanden ist, dann beläuft sich die Energiedosisleistung auf

$$K_\beta\,[\text{min}^{-1}] = \frac{37 \cdot 10^3\, \overline{E}_\beta \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-6} \cdot 60}{100} \quad [\text{rad/min} \cdot \mu\text{c}].$$

Die beim Gesamtzerfall auftretende Dosis ist dann gleich der Energiedosis/min, mal der durchschnittlichen Lebensdauer in min, oder

$$K_{\beta\,\text{total}} = 73{,}2 \cdot \overline{E}_\beta \cdot T\,[\text{rad}],$$

wobei $\overline{E}_\beta$ die mittlere Energie in MeV und T die Halbwertszeit in Tagen bedeuten. Da im allgemeinen die inkorporierten Substanzen am Stoffwechsel beteiligt sind, muß anstelle der physikalischen Halbwertszeit die *effektive Halbwertszeit* gesetzt werden. Dieser Schritt ist berechtigt, da in erster Annäherung die Ausscheidung eines Stoffes aus dem Organismus exponentiell angesehen werden kann und deshalb auch von einer *biologischen Halbwertszeit* (T_b) gesprochen werden darf:

$$T_{\text{eff}} = \frac{T \cdot T_b}{T + T_b}.$$

Bei γ-Strahlern geht man von der Dosis aus, die pro μc in 1 cm Abstand beim Gesamtzerfall erzeugt wird. Diese Dosis kann aus I_γ leicht errechnet werden und wird als $D_{\gamma\,\text{total}}$ bezeichnet (Tabelle 34). Da bei der γ-Strahlung nur ein Bruchteil der Strahlungsenergie innerhalb des betrachteten Körpers eine Dosis erzeugt, muß eine komplizierte Berechnung der Energieabsorption durchgeführt werden, wobei das

Tabelle 34. Dosiskonstanten einiger γ-Strahler

Element	T in Tagen	$\bar{E}_\beta$	E_γ	D_γ [r/mc · h] in 1 cm	D_γ total [r/μc$_{total}$] in 1 cm
$_{15}P^{32}$	14,3	0,69	–	–	–
$_{27}Co^{60}$	1920	0,01	–	13,5	900
$_{38}Sr^{90}$	10200	0,22	–	–	–
$_{53}J^{131}$	8,07	0,2	0,638; 0,364	2,3	0,65
$_{55}Cs^{137}$	9700	0,175	0,661	3,4	1140
$_{79}Au^{198}$	2,7	0,32	0,411	2,4	0,23

fragliche Integral im allgemeinen für eine Berechnung zu kompliziert ist. Da aber bestimmte Annäherungen durchgeführt werden können, hat es sich allgemein eingebürgert, mit einem geometrischen Faktor (F_g) zu arbeiten, woraus sich als Energiedosis ergibt

$$K_\gamma = D_{\gamma\,\text{total}} \cdot F_g \quad [\text{rad}/\mu\text{c}].$$

Von Marinelli und Quimby ist dieser geometrische Faktor für zylindrische und kugelförmige Körper berechnet worden, und da die meisten in Frage kommenden Körper annähernd als kugelförmig oder zylindrisch angesehen werden können, kann ein brauchbarer Wert für K_γ errechnet werden. Hinzu kommt, daß die Absorptionskoeffizienten der radioaktiven Substanzen, welche in der Medizin benutzt werden, weitgehend ähnlich sind und deshalb die Angabe eines durchschnittlichen geometrischen Faktors genügt. Die auf dieser Grundlage abgeleiteten geometrischen Faktoren sind in Tabelle 35 angegeben. Wenn nicht die Dosis beim Gesamtzerfall interessiert, sondern die Dosisleistung für eine Stunde (D_γ), dann kann diese bei Substanzen mit einer Halbwertszeit von über 35 Stunden unter Zugrundelegung der Dosisleistung in einer Stunde errechnet werden:

$$j[\text{h}^{-1}] = D_\gamma \cdot F_g \cdot 10^{-3}\,[\text{rad}/\mu\text{c}].$$

Analog dazu ergibt sich die Dosis pro Tag bei Halbwertszeiten über 35 Tagen aus $24 \cdot D_\gamma$.

Tabelle 35.
Mittlere Werte für den geometrischen Faktor F_g für die Berechnung der Gammadosis

	Kugeln								
Radius in cm	1	2	3	4	6	8	10	15	20
Volumen in cm³	4,2	33,5	103	278	905	2140	4180	14150	27800
F_g	12,6	25,2	37,8	50,4	75,6	101	126	189	252

	Zylinder				
Durchmesser in cm	6	10	16	24	40
Höhe in cm	10	16	30	40	60
Volumen in cm³	283	1260	6000	18000	76000
F_g	45,5	73	108	156	214

Für die Strahlenbiologie und den Strahlenschutz hat die Dosimetrie der schnellen und langsamen Neutronen große Bedeutung bekommen. Die schnellen Neutronen geben durch elastische Stöße ihre Energie an das Gewebe ab, während bei langsamen Neutronen die Energieübertragung durch Neutroneneinfangprozesse erfolgt, z.B.

$$N^{14}(n, p)\,C^{14} + 0{,}626\ \text{MeV}$$

und

$$H(n, \gamma)\,D + 2{,}2\ \text{MeV}.$$

Während bei den schnellen Neutronen schon seit längerer Zeit umfassende Untersuchungen vorliegen, bestehen für die thermischen Neutronen und insbesondere für das Zwischengebiet keine abgeschlossenen Vorstellungen. Man begnügt sich vielfach mit Flußdichtemessungen und entnimmt die zugehörigen Dosiswerte aus Originalarbeiten. Bei den schnellen Neutronen treten die erzeugten Rückstoßkerne — im biologischen Gewebe handelt es sich hauptsächlich um Protonen — entlang der Bahn mit den angrenzenden Molekülen in unmittelbare Wechselwirkung. Wegen der höheren relativen biologischen Wertigkeit gegenüber der Röntgenstrahlung ist zur Erzeugung einer vorgegebenen biologischen Wirkung eine geringere Energiedosis notwendig.

XXI. Strahlenschutz

Wenngleich die Energiedosis ein angenähertes Maß für die biologische Wirkung einer Strahlung darstellt, so besteht doch die strahlenbiologische Erfahrung, daß unterschiedlich energiereiche Strahlenarten auch bei gleicher Energiedosis unterschiedliche Wirkungen hervorrufen. Diese Unterschiedlichkeit wird unter dem Begriff der *relativen biologischen Wirksamkeit* (RBW) dargestellt. Definitionsgemäß gilt als Bezugswert die biologische Wirkung, welche von mit 200 bis 250 kV erzeugter Röntgenstrahlung und harter Filterung oder auch mit 0,5 mm Platin gefilterter γ-Strahlung des Radiums ausgelöst wird. Der zahlenmäßige Ausdruck ergibt sich aus dem Verhältnis der Energiedosis zweier Strahlenarten, die die gleiche biologische Reaktion unter gleichen Versuchsbedingungen hervorrufen:

$$\text{RBW} = \frac{\begin{array}{c}\text{Energiedosis der konventionellen Strahlung}\\ \text{zur Erzeugung einer vorgegebenen Wirkung}\end{array}}{\text{Energiedosis der fraglichen Strahlung zur Erzeugung derselben Wirkung}}.$$

Diese relative biologische Wertigkeit ist keine eindeutige Verhältniszahl, sondern objektabhängig. So kann die RBW für die Haut, die Augenlinse und irgendein inneres Organ unterschiedliche Zahlenwerte haben. Außerdem können weitere Faktoren, wie z.B. die *zeitliche Dosisverteilung*, eine wesentliche Rolle spielen. Die von der Internationalen Kommission für Strahlenschutz empfohlenen Zahlenwerte beziehen sich auf den speziellen Fall der Dauereinwirkung mit kleiner Dosisleistung. Diese Werte, welche in den Tabellen 36 bis 38 angegeben werden, sind heute auf dem

Gebiete des Strahlenschutzes international anerkannt. Wegen dieser unterschiedlichen biologischen Wertigkeit hat man einen weiteren Begriff, das rem (*roentgen equivalent man*) eingeführt, welches bei allen Strahlenschutzüberlegungen zugrunde gelegt wird:

$$\text{Dosis in rem} = \text{Dosis in rad} \cdot \text{RBW}.$$

Obwohl bald nach der Entdeckung der Röntgenstrahlen und der natürlichen radioaktiven Substanzen erkannt wurde, daß die energiereichen Strahlungen biologisch wirksam sind, mußte eine große Zahl der radiologischen Pioniere ihre Arbeit mit einem frühzeitigen Tode bezahlen. Die erste Festsetzung einer *höchstzulässigen Strahlendosis*, die als *Toleranzdosis* bezeichnet wurde, geht auf MUTSCHELLER zurück, der in den Jahren 1920 bis 1924 auf Grund zahlreicher Messungen empirisch ermittelte, daß eine tägliche Bestrahlungsdosis von 0,25 r keine individuelle Schädigung hervorrufen würde. Als dann MULLER an der Drosophila melanogaster den Beweis

Tabelle 36. Maximal zulässige Neutronenflußdichte in $\frac{\text{n}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$ *bezogen auf die 42-Stunden-Woche für eine Wochendosis von* 100 mrem

Neutronen-Energie MeV	RBW-Faktor	n/cm² · s für 100 mrem	Neutronen-Energie MeV	RBW-Faktor	n/cm² · s für 100 mrem
thermisch	3	670	1,0	10,5	18
0,0001	2	500	2,5	8	20
0,005	2,5	570	5,0	7	18
0,02	5	280	7,5	7	17
0,1	8	80	10	6,5	17
0,5	10	30	10 bis 30	—	10[1])

(Nach Tabelle 2 des NBS-Handbook **63** (1957)).

Tabelle 37.
Relative biologische Wirksamkeit (RBW) *in Abhängigkeit von der mittleren spezifischen Ionisation der jeweiligen Strahlung, bei Dauerbestrahlung mit kleiner Dosisleistung. (Nach den Empfehlungen des Internationalen Radiologen-Kongresses Kopenhagen* 1953*)*

mittlere spezifische Ionisation in Wasser [Ionenpaare/μm]	RBW	durchschnittlicher linearer Energieumsatz im Wasser [keV/μm]
unter 100	1	unter 3,5
100 ··· 200	1 ··· 2	3,5 ··· 7,0
200 ··· 650	2 ··· 5	7,0 ··· 23
650 ··· 1500	5 ··· 10	23 ··· 53
1500 ··· 5000	10 ··· 20	53 ··· 175

[1]) Vorgeschlagener Grenzwert.

Tabelle 38.

Relative biologische Wirksamkeit (RBW) *verschiedener Strahlenarten bei Dauerbestrahlung mit kleiner Dosisleistung.*

(Nach den Empfehlungen des Internationalen Radiologen-Kongresses Kopenhagen 1953*)*

Strahlung	RBW	biologische Wirkung
Röntgen-Strahlen, γ-Strahlen, Elektronen und β-Strahlen aller Energien	1	Ganzkörperbestrahlung (kritisch für blutbildende Organe und Gonaden)
Schnelle Neutronen und Photonen bis zu 10 MeV	10	Ganzkörperbestrahlung (kritisch für Kataraktbildung)
α-Teilchen der natürlichen α-Strahler	Vergleich mit 0,1 μc Ra sonst = 10	Karzinogenese (Krebsentstehung)
schwere Rückstoßkerne	20	Kataraktbildung (Trübung der Augenlinse)

erbrachte, daß durch ionisierende, energiereiche Strahlung die *Erbsubstanz* beeinflußt wird, entstand eine völlig neue Situation. Die Dosisfestsetzung von MUTSCHELLER bezog sich auf Körperzellen, die sich von einem Strahleninsult in gewissem Umfang erholen können. An der genetischen Substanz aber scheint jede Strahleneinwirkung akkumuliert zu werden, wobei keinerlei Erholungsmöglichkeit besteht. Aus Berechnungen der Drosophila-Ergebnisse wurde für den Menschen als höchstzulässige genetische Dosis 0,025 r pro Tag angesetzt.

In der Zeit nach dem zweiten Weltkrieg trat eine völlig neue Situation dadurch ein, daß wesentlich mehr Personen beruflich mit energiereichen Strahlungen in Berührung kommen und in immer steigendem Umfang kommen werden. Weiterhin wird durch die Entwicklung der Röntgentechnik und vor allem durch den zunächst noch nicht endgültig verhinderten *Atom- und Wasserstoffbomben-Fallout* die gesamte Menschheit in steigendem Maße mit energiereicher Strahlung belastet. Aus diesem Grunde ist das Strahlenschutzproblem ein internationales Anliegen geworden, was auch durch die weltweite Bearbeitung dieses Themas in den letzten 10 Jahren eindringlich belegt wird. Bevor wir auf die Empfehlungen der Internationalen Kommission für Strahlenschutz vom 9. September 1958 eingehen, welche Ausgangspunkt für alle nationalen gesetzlichen Regelungen sein sollen, ist es notwendig, das fragliche Gebiet abzugrenzen.

Solange es Eiweißleben auf unserer Erde gibt, ist dieses Leben einer energiereichen Strahlung ausgesetzt gewesen. Diese natürliche *Strahlenbelastung,* die im einzelnen in der Tabelle 39 dargestellt wird, ist also ein unterer Bezugswert. Generell muß zwischen den Komponenten unterschieden werden, die von außen und von innen wirken, wobei letztere zu unterteilen sind in solche, die für den Gesamtkörper wirksam sind und solche, die nur auf einzelne Organe wegen ihrer selektiven Ablagerung

Tabelle 39. Die verschiedenen Komponenten der natürlichen Strahlenbelastung des Menschen

	Strahlung bzw. radioaktives Isotop		kritisches Organ	im Körper vorhandene Menge in c	Dosis [mrem/Jahr]
Ganzkörperbestrahlung	kosmische Strahlung	Bestrahlung von außen	Gesamtkörper	–	35
	Umgebungs-γ-Strahlung			–	$\sim 60 \dots 120$
	Radon plus Folgeprodukte ($3 \cdot 10^{-13}$ c/l in Luft) (γ-Strahlung)			–	1
	K^{40} (β- und γ-Strahlung)	Bestrahlung von innen	Muskel, Gesamtkörper	10^{-7}	20
	C^{14} (β-Strahlung)		Fett, Gesamtkörper	$9 \cdot 10^{-8}$	1,5
			Strahlenbelastung des gesamten Körpers		$\sim 120 \dots 170$
Teilkörperbestrahlung	Ra^{226} plus 3% Folgeprodukte (α-Strahlung)		Knochen Osteozyten	$0{,}4 \dots 4 \cdot 10^{-10}$	50
	Radon plus Folgeprodukte $0{,}5 \dots 5 \cdot 10^{-13}$ c/l (α-Strahlung)		Lunge	–	$25 \dots 250$

einwirken. Die Strahlenbelastung im Innern wird vor allem durch das radioaktive K^{40} hervorgerufen. In 1 g Kalium ist 10^{-4} g K^{40} enthalten und daraus resultieren die 27,3 β-Teilchen einer mittleren Energie von 0,6 MeV und die 3,6 γ-Quanten von 1,46 MeV, die pro sec ausgestrahlt werden. Das Radium ist ein *Knochensucher*, wird deshalb vorwiegend dort abgelagert und verursacht eine dauernde Strahlenbelastung in *den Zellen des Knochengewebes*, den sog. *Osteozyten*. Um die Ermittlung der Radiumwerte haben sich vor allem RAJEWSKY, MUTH und deren Mitarbeiter verdient gemacht. Diese Ermittlung ist besonders wichtig, weil die künstlich radioaktiven Substanzen Pu^{239} und Sr^{90} Knochensucher sind und aus der Kenntnis der natürlichen Radiummenge im menschlichen Skelett und aus den Untersuchungen an *Radiumvergiftungsfällen* die Ausscheidungsquote errechnet werden kann und damit eine Festsetzung der höchstzulässigen Mengen anderer knochensuchenden Substanzen ermöglicht wird. Neben dieser natürlichen Belastung, die als

Dauerbestrahlung mit kleinster Dosisleistung auftritt, besteht Klarheit über die Auswirkung *einzeitig kurzzeitiger Ganzkörperbestrahlung.* In Abhängigkeit von der Dosis werden Wirkungen hervorgerufen, die in Tabelle 40 zusammengestellt sind. Die

Tabelle 40. Dosis und Wirkung kurzzeitiger Ganzkörperbestrahlung des Menschen mit γ-Strahlen

Dosis in r	
25	Grenzdosis, bis zu der i. allg. keine klinisch erkennbaren Schäden auftreten
25…100	Lymphopenie, weitere leichte Symptome
50	Reduktion der Lymphozyten
75	kritische Dosis („emergency dose“)
100	Nausea, Erbrechen, Müdigkeit bei einem großen Teil der bestrahlten Personen
100…200	stärker und länger anhaltende Lymphopenie, ernste Strahlenkrankheit, erste Todesfälle
150	Strahlenkrankheit bei 50%
200	Depression aller Blutelemente, verminderte Vitalität, etwa 5% Mortalität
225	Strahlenkrankheit bei 100%
250	5% Mortalität
400	50% Mortalität (innerhalb von 30 Tagen)
600	100% Mortalität

dabei auftretenden sog. Strahlenkrankheiten, die bereits bei verhältnismäßig kleinen Dosen beobachtet werden können, hängen bezüglich des Beginns, Verlaufs und der Schwere der Krankheit nicht nur von der Strahlendosis, sondern auch von der Strahlenart und der Strahlenempfindlichkeit des bestrahlten Lebewesens ab. Ohne im einzelnen näher auf diese Problematik einzugehen, soll der Verlauf des sog. *akuten Strahlensyndroms* beim Menschen durch kurzzeitige Ganzkörperbestrahlung mit γ-Strahlen an Hand der Tabelle 41 dargestellt werden. Allgemein kann man aussagen, daß jede zusätzliche Strahlenbelastung biologisch wirksam ist und zumindest vom genetischen Gesichtspunkt aus negative Auswirkungen hat. So gesehen soll jeder Umgang mit energiereichen Strahlen *auf das absolut Notwendige beschränkt* bleiben, weshalb auch in den Empfehlungen betont wird, daß die angeratenen höchstzulässigen Dosen maximale Werte darstellen und grundsätzlich jede unnötige Belastung vermieden werden muß. Bei der Bestrahlung wird im einzelnen unterschieden zwischen

A) Berufsbelastung (Strahlenpersonal),

B) Belastung besonderer Gruppen, a) nicht mit Strahlen Arbeitende, die in der Nähe eines kontrollierten Gebietes tätig sind, b) solche, die ein kontrolliertes Gebiet gelegentlich dienstlich betreten müssen, aber nicht als Strahlenbeschäftigte anzusehen sind und c) Personen, die in der Nähe kontrollierter Gebiete leben,

C) Belastung der Bevölkerung in ihrer Gesamtheit und

D) medizinische Belastung.

Unter einer beruflichen Belastung soll die gesamte individuelle Dosis verstanden werden, die auf Grund des Umgangs mit energiereicher Strahlung im Körper wirk-

sam wird. Als besonders empfindlich werden die *Gonaden, die blutbildenden Organe und die Augenlinsen* angesehen. Die in diesen sog. *kritischen* Organen in jedem Lebensalter über 18 Jahre akkumulierte höchstzulässige Gesamtdosis soll

$$D = 5 \cdot (n - 18) \text{ [rem]}$$

nicht überschreiten, wobei D die Gewebsdosis in rem darstellt und n das Alter in Jahren. Daraus ergibt sich für eine Person, die seit dem 18. Lebensjahr beruflich mit Strahlern umgeht, daß eine höchstzulässige Wochendosis im Mittel von 0,1 rem besteht. Da dieser mittlere Wert bei bestimmten Arbeiten nicht eingehalten werden kann, darf innerhalb von 13 aufeinanderfolgenden Wochen eine höchstzulässige Dosis von 3 rem auftreten, wenn gemäß obiger Formel die Jahresdosis von 5 rem gewahrt bleibt. Unter dringenden Umständen können 3 rem sogar als Einzeldosis erhalten werden. Da jedoch die biologische Auswirkung einer solchen Belastung noch ungenügend bekannt ist, sollten so hohe Einzeldosen möglichst vermieden werden. Wenn über frühere berufliche Belastung keine genaue Kenntnis besteht, soll angenommen werden, daß die durch die Formel zulässige maximale Dosis bereits erhalten ist. Auch bei den Personen, die in der Vergangenheit mit den damals höheren

Tabelle 41.

Verlauf des akuten Strahlensyndroms beim Menschen nach kurzzeitiger Ganzkörperbestrahlung (γ-Strahlen)

Zeitraum nach der Bestrahlung	Letale Dosen (um 700 r)	Mittelletale Dosen (um 400 r)	Subletale Dosen (um 100 r)
	Übelkeit und Erbrechen nach 1 bis 2 Stunden		
1. Woche	keine deutlichen Symptome Diarrhoe, Erbrechen, Entzündung von Mund und Rachen	keine deutlichen Symptome	keine deutlichen Symptome
2. Woche	Fieber, schneller Kräfteverfall, Tod (Mortalität fast 100%)		
3. Woche		beginnende Epilation, Appetitmangel, Unwohlsein, Fieber	Epilation, Appetitmangel, allgemeines Unwohlsein
4. Woche		ernste Entzündung von Mund und Rachen, Mattigkeit, Petechien, Diarrhoe, Nasenbluten, schneller Kräfteverfall, Tod (Mortalität wahrscheinlich 50%)	wunder Rachen, Mattigkeit, Petechien, Diarrhoe, mäßiger Kräfteverfall (Erholung wahrscheinlich, falls nicht Komplikationen auftreten)

zulässigen Dosiswerten belastet sind, soll nur die jetzt zulässige akkumulierte Dosis eingesetzt werden. Eine einmalige, zufällige hohe Belastung, die nicht mehr als 25 rem beträgt und die z.B. durch einen Unfall hervorgerufen ist, soll nur soweit zur akkumulierten Dosis gerechnet werden, wie es im Rahmen der aus der Formel errechenbaren maximalen Dosis erlaubt ist. Der darüber hinausgehende Betrag braucht keine Berücksichtigung zu finden. Geht bei einem Unfall die Belastung über 25 rem hinaus, so muß dies unter Umständen als ernst angesehen und entsprechende medizinische Maßnahmen eingeleitet werden. Notarbeiten, die geplant eine hohe Belastung mit sich bringen, sollen so angelegt werden, daß die Einzelperson nicht mehr als 12,5 rem erhält, wobei die Berechnung wie bei der oben beschriebenen Unfalldosis erfolgen soll. Frauen im fortpflanzungsfähigen Alter sollen grundsätzlich keiner geplanten Notbelastung ausgesetzt werden.

Bei einer Strahlenbelastung, die sich im wesentlichen auf einzelne Organe oder Abschnitte des Körpers mit Ausnahme der kritischen beschränkt, ist eine höhere Dosis erlaubt. Die *Haut* darf beispielsweise in 13 Wochen maximal mit 8 rem belastet werden. Dieser Wert wird auch für die *Schilddrüse* als zulässig angesehen. Die Jahresdosis sollte 30 rem grundsätzlich nicht überschreiten. Der maximale Wert für *Hände*, *Unterarme*, *Füße* und Knochen beläuft sich innerhalb von 13 Wochen auf 15 rem und ergibt für das Jahr eine obere Grenze von 60 rem. Demgegenüber ist die zulässige Dosis für Einzelpersonen der Gruppen B a und B b an den kritischen Organen auf 1,5 rem pro Jahr beschränkt. Die Haut und die Schilddrüse bilden eine Ausnahme, bei ihnen ist ein jährlicher Höchstwert von 3 rem gestattet. Im Gegensatz dazu bildet die Gruppe B c eine weitere Beschränkung, da in ihr Kinder mit enthalten sind. Für diese wird die Anwendung des niedrigsten Wertes, nämlich 0,5 rem pro Jahr gefordert.

Bei der Festlegung der oben angegebenen Werte ist davon ausgegangen worden, daß im Zeitalter der friedlichen Anwendung der Atomenergie die Belastung der gesamten Bevölkerung, also die *populationsgenetische Sicht*, für die Begrenzung maßgeblich ist. Man ist sich darüber im klaren, daß ein Kompromiß zwischen schädlichen Effekten einerseits und gesellschaftlichem Nutzen andrerseits geschlossen werden muß und daß die Berücksichtigung der genetischen Auswirkung die maßgebliche Rolle spielt. Wir haben eingangs bereits betont, daß wir annehmen müssen, daß der genetische Effekt linear von der Gonadendosis abhängt und keine Schwellendosis existiert. Unter einer *genetischen Dosis* soll die Dosis verstanden werden, die im Mittel von jeder Person während des fortpflanzungsfähigen Alters erhalten werden kann. Auf Grund eingehender Berechnungen geben die *Genetiker* an, daß die sog. *Verdopplungsdosis für die Mutationsrate* zwischen 7 und 80 rem liegt und sicher 20 rem der Wahrheit sehr nahe kommt. Daraus folgern wir weiter, daß außer der natürlichen Strahlenbelastung innerhalb des *fortpflanzungsfreudigen Alters* (das ist bis zum 30. Lebensjahr) eine *mittlere Personendosis* von 5 rem als maximal angesehen werden muß, da ein Viertel der Verdopplungsdosis tragbar erscheint. Die medizinische Belastung aus diagnostischen Untersuchungen wird ebenfalls nicht berücksichtigt, da die einzelnen Werte von Land zu Land außerordentlich stark variieren. Eine Verringerung dieser Strahlenbelastung soll national erreicht werden, wobei

die Röntgenologen durch staatliche Institutionen belehrt und erzogen werden müssen.

Woraus im einzelnen die mittlere Belastung von 5 rem resultiert, sollte nicht näher festgelegt werden, da sie von Land zu Land schwanken kann. An einem annehmbaren Beispiel wird angegeben, daß aus der beruflichen Belastung eine mittlere genetische Dosis von 1 rem herrührt, aus den Belastungen der besonderen Gruppen eine solche von 0,5 rem und eine Belastung der Gesamtbevölkerung von 2 rem. Dadurch würde eine Reserve von 1,5 rem übrig bleiben. Wenn man 1 rem als berufliche Belastung akzeptiert, so würde dies bedeuten, daß 0,7% der gesamten Bevölkerung die höchstzulässige berufliche Dosis an den Gonaden, nämlich 60 rem bis zu einem Alter von 30 Jahren akkumulieren könnte. Es ist gegenwärtig sehr unwahrscheinlich, daß eine solche Zahl in absehbarer Zeit erreicht wird. In den technisch hochentwickelten Ländern werden gegenwärtig etwa 0,1 bis 0,2% der Bevölkerung beruflich belastet, wobei die meisten Personen Dosen erhalten, die beträchtlich unter den höchstzulässigen Dosiswerten liegen.

Aus diesen allgemeinen Richtlinien ergibt sich nun, daß überall dort *kontrollierte Gebiete* errichtet werden müssen, wo beruflich belastete Personen eine Dosis von mehr als 1,5 rem pro Jahr erhalten können. In einem solchen kontrollierten Gebiet muß die Belastung des Personals mit Strahlung aus ortsfesten Anlagen oder radioaktiven Substanzen aller Art unter der Aufsicht eines *Strahlenschutzbeauftragten* ermittelt und ausgewertet werden. Beim Umgang mit künstlich radioaktiven Substanzen ist deshalb schon seit längerer Zeit gesetzlich verankert, daß eine *kontinuierliche Strahlenschutzüberwachung mit Filmdosimetern* erfolgt. Darüber hinaus werden alle beruflich Strahlenbelasteten in der DDR ab 1963 generell filmdosimetrisch überwacht werden. Aufgabe dieser Filmdosimetrie ist es vor allem, Anhaltswerte für die tatsächliche *mittlere genetische Belastung der Gesamtpopulation* zu erhalten und nach einer Reihe von Jahren (10 bis 20) die Möglichkeit zu bekommen, etwaige somatische Schäden statistisch zu erfassen, aber auch etwaige fehlerhafte Arbeitsweisen sofort aufdecken zu können. Eine operative Anleitung aus der Dosisermittlung kann jedoch niemals Aufgabe einer zentralen Stelle sein, sondern muß von den an Ort und Stelle tätigen Strahlenschutzbeauftragten mit Füllhalterdosimetern oder anderen Kondensatorkammern vorgenommen werden.

Einen repräsentativen Überblick über die Strahlenbelastung in den einzelnen Berufszweigen und in Abhängigkeit von der jeweiligen Strahlenart zeigen die Abbildungen 69 bis 72, die im Rahmen eines größeren Versuchs gewonnen wurden. Aus ihnen geht deutlich hervor, daß beim Umgang mit konventionellen Röntgenstrahlen und auch mit radioaktiven Substanzen die geforderte maximale Dosis praktisch nicht überschritten wird. Eine erhebliche Dosisbelastung wird aber noch heute vielfach beim Umgang mit Radium in medizinischen Einrichtungen beobachtet. Da hierbei physikalische Strahlenschutzmaßnahmen nur in wenigen Fällen sinnvoll angewandt werden können, muß vor allem eine gute Arbeitsplanung erfolgen und geduldige Erziehungsarbeit geleistet werden.

Es liegt auf der Hand, daß durch diese individuelle Dosimetrie inkorporierte radioaktive Substanzen nicht erfaßt werden können. Für die im Isotopenlaboratorium

Beschäftigten ergibt sich die Folgerung, daß es nicht genügt, die von außen erhaltene Strahlenbelastung zu ermitteln, sondern daß geeignete Untersuchungsmethoden angewandt werden müssen, die eine etwaige Inkorporation frühzeitig entdecken. Neben der Ausmessung im Human-Body-Counter müssen laufend Spezialuntersuchungen durchgeführt werden, die bei dem fraglichen Personenkreis Atemluft, Urin und Fäzes auf Aktivität testen. Neben diesen physikalischen Überwachungen muß eine kontinuierliche ärztliche Betreuung am Arbeitsplatz parallel laufen. In der DDR ist gesetzlich festgelegt, daß laufende Kontrolluntersuchungen durchgeführt werden. Diese medizinischen Untersuchungen zielen nicht darauf, einen krankhaften

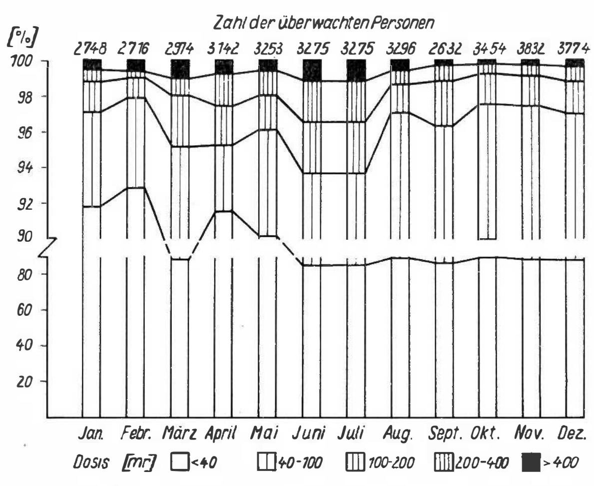


Abb. 69. Strahlenbelastung durch Röntgen (1961)

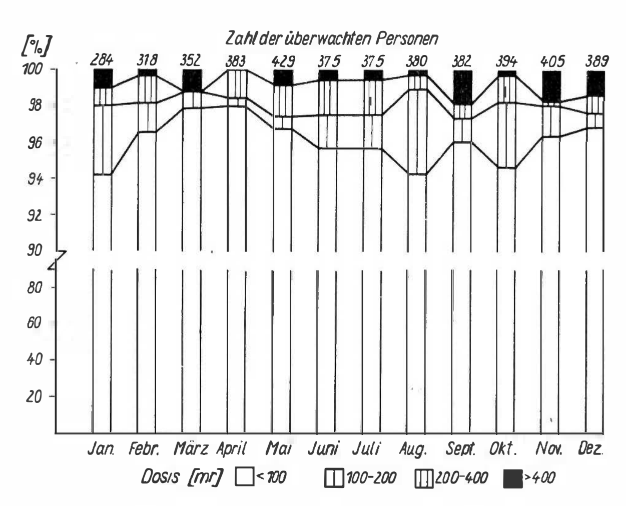


Abb. 70. Strahlenbelastung mit Isotopen (1961)

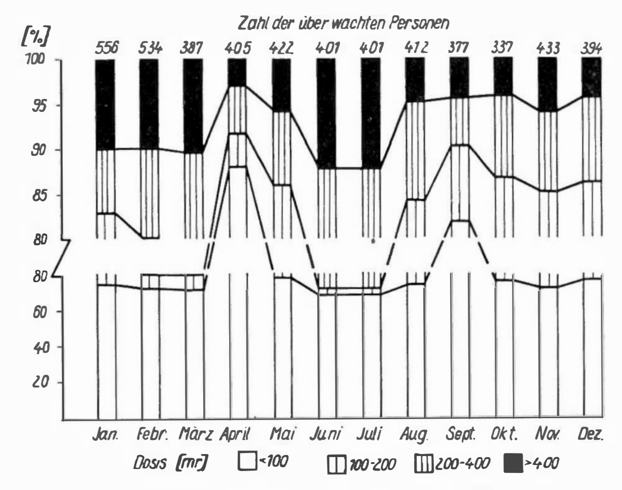


Abb. 71. Strahlenbelastung mit Radium (1961)

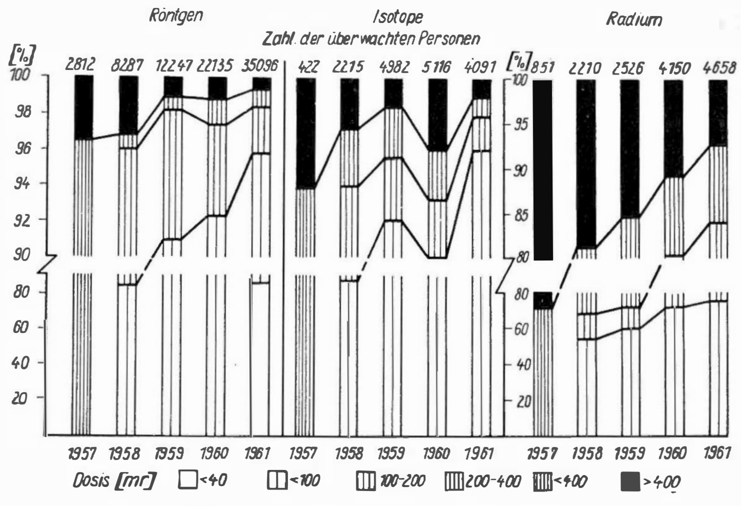


Abb. 72. Durchschnittliche Strahlenbelastung

Befund zu erheben, sondern dienen der routinemäßigen Ermittlung des bestehenden Gesundheitszustandes. Sie sollen die Basis bilden, wenn durch unvorhergesehene Ereignisse oder nach einer gezielten höheren Strahlenbelastung etwaige Veränderungen auftreten sollten.

Durch diese gesetzlich festgelegten Maßnahmen wird sichergestellt, daß im allgemeinen der Umgang mit radioaktiven Substanzen keine gesundheitliche Gefahr bedeutet oder gar Schäden verursachen muß. Aber das beste Gesetz ist wirkungslos, wenn Gleichgültigkeit oder Überheblichkeit fahrlässige Handlungsweisen dulden.

Neben der laufenden Belehrung der Mitarbeiter ist es unbedingt notwendig festzulegen, welche Maßnahmen einzuleiten sind, wenn irgendein Unglücksfall eintritt. Die Erfahrung hat gezeigt, daß sonst leicht Verseuchungen verursacht werden können, deren Beseitigung dann viele finanzielle Mittel erfordern kann. Darunter ist nicht unbedingt eine Katastrophe zu verstehen, sondern z.B. das Lecksein eines geschlossenen Radiumpräparates oder das Verstreuen oder Vergießen gewöhnlicher radioaktiver Substanz. Die nachfolgende Zusammenstellung gibt die zeitliche Reihenfolge unbedingt notwendiger Maßnahmen bei einem Unfall an. (In Anlehnung an einen Vorschlag von JAEGER.)

1. Die radioaktive Substanz zunächst unverändert liegen lassen.

2. Zusätzlichen Schutz anlegen, z.B. Schuhbezüge aus Plastik, Schutzanzüge mit Kopfschutz und Stulpenhandschuhe.

3. Jede Zugluft ausschließen, d.h. Fenster abdichten, Ventilation und Klimaanlage abstellen und den fraglichen Raum sofort verlassen.

4. Alle Türen verschließen.

5. Nicht rauchen, essen oder trinken.

6. Warnschilder aufstellen.

7. Wenn pulver- oder gasförmige Substanzen freigeworden sind, müssen alle Türen und Öffnungen zu dem Raum von außen mit einem Klebestreifen (Filzstreifen, Einwickelpapier oder ähnliches) abgedichtet werden.

8. Der Zutritt zu den betroffenen Räumen darf nur durch Beauftragte erfolgen und ist für alle anderen streng verboten.

9. Sofortige Benachrichtigung der Staatlichen Zentrale für Strahlenschutz beim Ministerrat der Deutschen Demokratischen Republik.

10. Der Weg bis zum Waschraum und dieser selbst muß mit Papier bedeckt werden.

11. Die Kosten einer Reinigung müssen gegenüber der Neubeschaffung für jeden betroffenen Gegenstand geschätzt werden, da häufig Neubeschaffung billiger ist.

12. Ermittlung des Verseuchungsgrades durch genaue Messungen und Anfertigung einer Skizze.

13. Entnahme von Luftproben und Feststellung der Luftaktivität.

Ein den speziellen Bedürfnissen entsprechender Alarmplan darf deshalb in keinem Isotopenlabor oder analogen Institution fehlen.

Es würde den Rahmen dieser Darstellung bei weitem überschreiten, wenn die Einzelheiten dargelegt würden, auf welchem Wege die höchstzulässigen Konzentrationen in der Luft und im Trinkwasser ermittelt wurden. Hinzu kommt, daß die Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet voll im Fluß sind und deshalb laufend Änderungen eintreten. Im Rahmen der Empfehlungen der Internationalen Kommission für Strahlenschutz hat das Komitee 1959 einen Bericht über die zulässige Dosis bei der Bestrahlung von innen vorgelegt und hierzu ein umfangreiches Tabellenwerk veröffentlicht.

LITERATUR

AGLINZEW, K. K., Dosimetrie ionisierender Strahlung; aus dem Russ.: Berlin 1961
GLASSER, O., E. H. QUIMBY, L. S. TAYLOR und J. L. WEATHERWAX, Physical Foundations of Radiology, New York 1954
GUSSEW, N. G., Leitfaden für Radioaktivität und Strahlenschutz; aus dem Russ.: Berlin 1957
HOLTHUSEN, H., und R. BRAUN, Grundlagen und Praxis der Röntgenstrahlendosierung, Stuttgart 1933
JAEGER, R. G., Dosimetrie und Strahlenschutz, Stuttgart 1959
MINDER, W., Dosimetrie der Strahlungen radioaktiver Stoffe, Wien 1961
RAJEWSKY, B., und Mitarbeiter, Strahlendosis und Strahlenwirkung, 2. Auflage, Stuttgart 1956
RAJEWSKY, B., Wissenschaftliche Grundlagen des Strahlenschutzes, Karlsruhe 1957
Empfehlungen der Internationalen Kommission für Strahlenschutz, Kopenhagen 1953; deutsche Übersetzung: Frankfurt/Main 1955
Recommendations of the International Commission on Radiological Protection, September 1958; deutsche Übersetzung in: Kernenergie Beilage S. B 1-B 22, Dezember 1960
Radiation Protection, Recommendations of the International Commission on Radiological Protection, 1959; deutsche Übersetzung in: Kernenergie Beilage S. B 23-B 180, Juli bis November 1961

NAMENVERZEICHNIS

SACHVERZEICHNIS

BILDQUELLENVERZEICHNIS

G. H. Mönch, Hochvakuumtechnik, Arbeitsgemeinschaft Thüringer Verlage, Pößneck 1950: 44 — Procedings Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy Genf 1955, Ulite Nations, New York 1956:46, 47, 48 — F. Wachsmann, Die radioaktiven Isotopen, Lehnen-Verlag München 1954:65 — Nach Wainwright, Anderson, Hammer und Lehman, Los Alamos Scientific Laboratory aus; J. Hiller und A. Jakob, Die Radioisotope, Verlag Urban & Schwarzenberg, München 1952: 66 — Nach J. Groß, R. Bogoroch, N. J. Nadler und C. P. Leblond aus: K. Schmeiser, Radioaktive Isotope, Springer-Verlag, Berlin 1957: 67 — M. Sieß und G. Seyboldt, Photographie und Forschung, Agfa-Mitteilungen für wissenschaftliche Institute und Forschungsstätten, Verlag Girardet, Wuppertal-Elberfeld, Jahrg. 5, H. 1, 1956.